



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Trójwartościowe jony lantanowców jako sondy spektroskopowe stosowane w wybranych materiałach nieorganicznych

**Author:** Lidia Żur

**Citation style:** Żur Lidia. (2013). Trójwartościowe jony lantanowców jako sondy spektroskopowe stosowane w wybranych materiałach nieorganicznych. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIWERSYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski  
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii  
Instytut Chemii

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Trójwartościowe jony lantanowców jako  
sondy spektroskopowe stosowane w wybranych  
materiałach nieorganicznych**

Lidia Żur

Promotor: Prof. UŚ dr hab. Wojciech Pisarski

KATOWICE 2013



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



**Autorka otrzymała stypendium w ramach projektu  
*DoktoRIS – Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska*  
współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach  
Europejskiego Funduszu Społecznego**

*„Początkiem mądrości jest bojaźń Pana;  
Wszyscy, którzy ją okazują, są prawdziwie mądrzy.”*

*Księga Psalmów 111, 10*

*Składam gorące podziękowania*

*Panu Profesorowi UŚ dr hab. Wojciechowi Pisarskiemu*

*za fachową pomoc naukową oraz okazaną życzliwość i wsparcie  
podczas pracy nad moją rozprawą doktorską*

*Serdeczne podziękowania dla:*

*Pani dr hab. inż. Joanny Pisarskiej*

*za fachową pomoc przy syntezie szkielek  
i okazaną serdeczność*

*Pani dr Rozalii Czoik*

*i Pani dr Barbary Szpirowskiej-Sroki*

*za pomoc w otrzymywaniu szkielek zol-żelowych  
i miłą współpracę*

*Pani mgr Marty Sołtys*

*za miłą i koleżeńską atmosferę*

*Dziękuję bardzo:*

**Rodzicom i Rodzeństwu**

*za miłość i wsparcie, którym obdarzali mnie każdego dnia*

**Paulinie Cieplik i Annie Pinkas**

*za wyrozumiałość i motywację do pracy*

## Spis treści

1. Wprowadzenie .....	8
2. Przegląd literatury .....	10
2.1 Otrzymywanie materiałów .....	11
2.2 Spektroskopia optyczna jonów $\text{Eu}^{3+}$ .....	14
2.3 Spektroskopia optyczna jonów $\text{Dy}^{3+}$ .....	26
2.4 Spektroskopia optyczna jonów $\text{Tb}^{3+}$ .....	38
3. Cel i zakres pracy .....	48
4. Wyniki badań własnych i ich dyskusja .....	50
4.1 Synteza szkieł .....	51
4.1.1 Synteza szkieł metodą wysokotemperaturowego topienia .....	52
4.1.2 Synteza szkieł niskotemperaturową metodą zol-żel .....	56
4.2 Metody badawcze .....	60
4.3 Charakterystyka fizykochemiczna szkieł .....	61
4.3.1 Charakterystyka fizykochemiczna szkieł otrzymanych klasyczną metodą wysokotemperaturowego topienia .....	61
4.3.2 Charakterystyka fizykochemiczna szkieł otrzymanych metodą zol-żel .....	67
4.4 Trójwartościowe lantanowce jako sondy spektroskopowe stosowane w materiałach nieorganicznych otrzymanych wysokotemperaturową metodą topienia .....	69
4.4.1 Wpływ matrycy szklistej na właściwości spektroskopowe jonów lantanowców .....	69
4.4.2 Wpływ wzajemnej relacji składników szkła i modyfikatora – fluorku ołowiu na właściwości spektroskopowe jonów lantanowców .....	86
4.4.3 Wpływ stężenia aktywatora na właściwości spektroskopowe jonów lantanowców .....	95
4.4.4 Wpływ obróbki cieplnej na właściwości spektroskopowe jonów lantanowców .....	98
4.5 Właściwości spektroskopowe szkieł aktywowanych wybranymi jonami lantanowców otrzymanych metodą zol-żel .....	101
5. Podsumowanie i wnioski .....	109
6. Literatura .....	112
7. Załączniki .....	119
7.1 Wykaz publikacji naukowych i zgłoszeń patentowych .....	120
7.2 Wykaz komunikatów konferencyjnych .....	121



## **1. Wprowadzenie**

Szkła nieorganiczne aktywowane jonami lantanowców należą do materiałów mających zastosowanie między innymi w technice laserowej i światłowodowej. Wykazują dużą aktywność optyczną, dzięki której znajdują zastosowanie w konstrukcji światłowodów aktywnych, przetworników promieniowania podczerwonego na światło widzialne, laserujących materiałów dużej mocy, sprzęgaczy, czujników i wzmacniaczy optycznych dla układów telekomunikacyjnych. Szkła aktywowane jonami  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  i  $\text{Tm}^{3+}$  emitują promieniowanie w zakresie bliskiej podczerwieni i mają zastosowanie w tzw. oknach telekomunikacyjnych. Z drugiej strony szkła aktywowane jonami  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$  znane są jako układy emitujące światło widzialne. W optyce są wykorzystywane jako emiterzy czerwone ( $\text{Eu}^{3+}$ ), żółte ( $\text{Dy}^{3+}$ ) i zielone ( $\text{Tb}^{3+}$ ). Wyżej wymienione trójwartościowe jony lantanowców pełnią jeszcze drugą ważną rolę. Ze względu na naturę głównych przejść  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  i  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  oraz  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$  i  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  jonów  $\text{Dy}^{3+}$  materiały te stosowane są jako sondy spektroskopowe wskazujące stopień poszerzenia pasm i asymetrii (nieuporządkowania) wokół domieszki optycznie aktywnej oraz charakter wiązań uczestniczących między aktywatorem a jego najbliższym otoczeniem. Do tej roli aspirują też trójwartościowe jony terbu.

Oprócz niezwykle ważnego aspektu utylitarne, uwarunkowanego korzystnym połączeniem wielu właściwości fizykochemicznych oraz optycznych i decydującego o zastosowaniu tych materiałów w postaci emiterów światła widzialnego, drugim - nie mniej interesującym aspektem poznawczym jest określenie korelacji między właściwościami luminescencyjnymi a strukturą materiału. Nawet najmniejsze zmiany strukturalne w otoczeniu aktywatora wywołane modyfikacją składu chemicznego lub przemianą szkła w materiał szklano-ceramiczny podczas kontrolowanej obróbki cieplnej mogą być spektroskopowo monitorowane przez trójwartościowe jony  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$ . Zagadnieniom tym poświęcona jest niniejsza rozprawa doktorska.

## **2. Przegląd literatury**

## 2.1 Otrzymywanie materiałów

Otrzymywanie szkieł nieorganicznych prowadzi się najczęściej trzema metodami. Klasyczną metodą otrzymywania szkieł jest wysokotemperaturowe topienie w piecach [1-7]. Alternatywnie można otrzymywać próbki szkieł metodą zol-żel [8-10]. Nowoczesną, opisaną w literaturze, ale jak na razie najrzadziej stosowaną metodą preparatyki jest topienie w piecach pod zwiększonym ciśnieniem [11, 12].

Metoda wysokotemperaturowa opiera się na otrzymywaniu fazy ciekłej z przygotowanej mieszaniny tlenków i/lub fluorków substancji szklotwórczych, poprzez ich topienie w piecu w odpowiedniej temperaturze i przez określony czas. Odpowiednie ilości poszczególnych surowców odważa się, zwracając szczególną uwagę na czystość wykonywanych działań, aby nie wprowadzić do próbki niepożądanych tlenków lub innych zanieczyszczeń. Następnie odważki miesza się, aby uzyskać homogeniczną mieszaninę. Tak przygotowane próbki przenosi się do pieca elektrycznego i wytapia w wysokiej temperaturze. W zależności od matrycy temperatura topienia zmienia się i może dochodzić do 1500°C [2] lub nawet do 2000°C, jak to ma miejsce w przypadku szkieł krzemianowych [10]. Czas wygrzewania próbek w piecu jest również uzależniony od składu chemicznego szkła i może wynosić od 1h do 2h [1, 2]. Otrzymana w piecu faza ciekła ulega przechłodzeniu i ulega przemianie w fazę szklistą. Jest to tak zwana witrifikacja (proces zeszklenia). Szybkość przechłodzenia fazy ciekłej ma wpływ na temperaturę zeszklenia, której wartość może być różna dla szkieł o tym samym składzie chemicznym. Próbki poddane procesowi witrifikacji w różnych temperaturach, mimo tego samego składu mogą mieć różne właściwości. Szybkie chłodzenie szkieł pozwala na przejście ze stanu ciekłego w stan szklisty [13]. Odprężanie próbek szkieł następuje po wylaniu do formy nagrzanej do odpowiedniej temperatury [1].

Wysokotemperaturowa metoda syntezy szkieł pozwala na otrzymywanie szerokiej gamy zróżnicowanych matryc. Zwiększone jest prawdopodobieństwo zanieczyszczeń pochodzących od tygli, w których znajdują się próbki [10]. Wśród wad tej metody wymienić można również konieczność stosowania pieca z szerokim zakresem temperatury.

Szkła można otrzymywać również w wyniku niskotemperaturowego procesu. Przykładem takiego procesu jest metoda zol-żel, wykorzystująca chemiczną polimeryzację w fazie ciekłej. W wyniku reakcji prekursorów w roztworze uzyskuje się żel w całej objętości roztworu,

z którego eliminuje się płyn międzywęzłowy i w rezultacie otrzymuje szkło [10]. Metoda zol-żel opiera się na reakcjach hydrolizy i polikondensacji składników wyjściowych. W wyniku tych przemian tworzą się koloidalne zole. Najczęściej stosowanymi prekursorami są alkoksany, czyli związki organiczne metali. Związki te są używane ze względu na łatwość hydrolizy w obecności wody. Do syntezy szkieł zol-żel wykorzystuje się przede wszystkim tetraetoksylan (TEOS), tetrametoksylan (TMOS), a także alkoholany. Substancje te pozwalają na otrzymanie krzemianowych materiałów zol-żel [8, 10]. Jednak metoda ta nie ogranicza się do związków krzemu – prekursorami mogą być także związki tytanu, cyrkonu lub wanadu. Stosowanymi rozpuszczalnikami mogą być zarówno związki organiczne, takie jak alkohol etylowy oraz nieorganiczne – woda destylowana, należące do grupy rozpuszczalników protycznych. Możliwe jest również wykorzystanie rozpuszczalników aprotycznych np. dioksan, tetrahydrofuran, *N,N*-dimetyloformamid. Prowadzone reakcje hydrolizy wymagają bardzo często katalizatorów. W przypadku hydrolizy tetraetoksylanu stosowany jest najczęściej kwas solny [8]. Sole pierwiastków, których tlenki mają utworzyć matrycę szklistą rozpuszcza się w wodzie destylowanej w środowisku kwasowym. Po częściowej hydrolizie tetraetoksylanu próbkę poddaje się intensywnemu mieszaniu [8, 9]. Czas mieszania prekursorów to około kilka godzin. Uzyskane mieszaniny pozostawia się do dalszej hydrolizy i kondensacji, a następnie polimeryzuje i żeluje roztwór. Kolejnym etapem metody zol-żel jest odwodnienie, czyli suszenie żelu w temperaturze ponad 100°C, które może trwać kilka dni [14]. Ostatecznie uzyskane szkło poddaje się obróbce termicznej, formuje próbki do preferowanych kształtów i wielkości.

Do głównych zalet metody zol-żel należy uzyskiwanie szkieł w temperaturach znacznie niższych niż w przypadku tradycyjnej metody topienia. Dzięki temu łatwo można otrzymać szkła chlorkowe, czy fluorkowe, co jest utrudnione w przypadku klasycznej metody ich otrzymywania. Dodatkowo pozwala na uzyskiwanie cienkich warstw materiału na różnych podłożach. Szkła otrzymane w procesie zol-żel charakteryzuje duża czystość chemiczna. Otrzymane szkło wykazuje wysoką jednorodność. W metodzie tej stosuje się względnie proste urządzenia, a poniesione koszty są stosunkowo niskie [9].

Kolejną metodą otrzymywania szkieł, która pojawia się w literaturze jest synteza pod ciśnieniem. Piec, w którym wytapia się próbki znajduje się wewnątrz zbiornika ciśnieniowego. Stosowanym gazem jest argon lub azot, którego ciśnienie wywiera wpływ na naczynie

z wcześniej przygotowanymi odpowiednio odważkami poszczególnych składników matrycy [11]. Wysokie ciśnienie ma silny wpływ na strukturę i właściwości formowanych szkieł tlenkowych. Stosowanie wysokich ciśnień pomiędzy 4 a 30 kilobarów powyżej temperatury procesu 210°C zwiększa kinetykę krystalizacji w próbkach szkieł. Wraz ze wzrostem ciśnienia podczas stapiania zwiększona zostaje między innymi krystalizacja krzemionki [12].

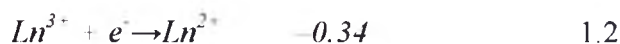
Główną zaletą procesu syntezy szkła pod ciśnieniem jest otrzymywanie jednolitej mikrostruktury materiału i zwiększenie jego gęstości [11]. Dosyć istotną wadą jest prowadzenie reakcji pod wysokim ciśnieniem oraz konieczność zastosowania odpowiedniej aparatury.

## 2.2 Spektroskopia optyczna jonów $\text{Eu}^{3+}$

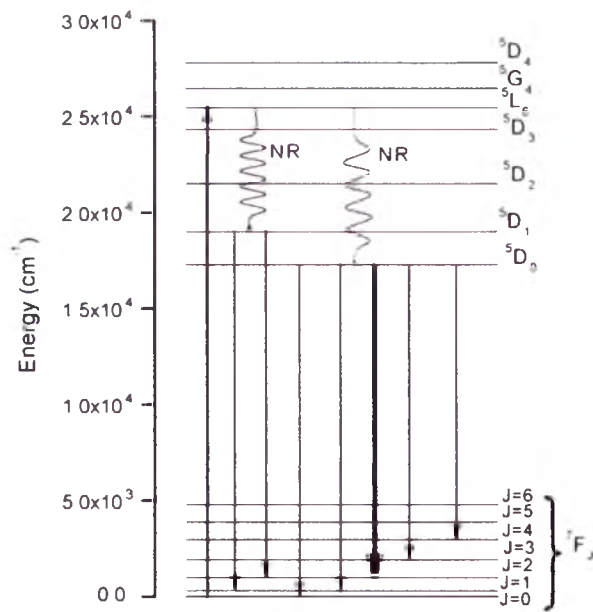
Europ położony jest w bloku pierwiastków *f*-elektronowych, co sprawia, że tak jak inne lantanowce posiada on szczególne właściwości chemiczne. Parametry charakteryzujące ten pierwiastek (lantanowiec), wynikające z jego położenia w układzie okresowym, pozwolą na pełniejsze zrozumienie zjawisk spektroskopowych w materiałach domieszkowanych jonami europu.

Europ jest siódmym pierwiastkiem w szeregu lantanowców. Jako obojętny atom posiada 63 elektrony, a konfiguracja elektronów walencyjnych ma postać  $4f^7 6s^2$ , co spowodowane jest tym, że orbitale  $4f$  są bardziej stabilne niż orbitale  $5d$ . W związku z tym, jony europu nie biorą znaczącego udziału w tworzeniu wiązań z ligandami, co sprawia że wpływ pola krystalicznego jest niewielki. Widma elektronowe i właściwości magnetyczne tego pierwiastka są również zasadniczo niezależne od otoczenia. Dodatkowo europ, tak jak i inne lantanowce, nie tworzy wiązań  $\pi$ . Nie istnieją więc związki takie jak  $\text{Eu} = \text{O}$  czy  $\text{Eu} \equiv \text{N}$  charakterystyczne dla metali przejściowych. W szeregu lantanowców zarówno promienie jonowe, jak i atomowe zmniejszają się wraz ze wzrostem liczby atomowej pierwiastka, co znane jest jako kontrakcja lantanowców [15]. Jest ona wynikiem oddziaływania wzrastającego ładunku jądra na nieznacznie zmieniającą się powłokę elektronową, która rozbudowuje się poprzez zapelnianie podpowłoki  $4f$  elektronami. Różnice w strukturze i właściwościach pomiędzy poszczególnymi lantanowcami mają swoje odzwierciedlenie w zmianach promieni atomowych, a tym samym w objętościach atomowych w zależności od liczby atomowej  $Z$  [16]. W przypadku europu nie obserwujemy spodziewanego zmniejszenia się promienia atomowego lecz jego zwiększenie w porównaniu do sąsiednich w szeregu samaru i gadolinu. Fakt ten wynika z odrębnej struktury sieciowej europu, co z kolei jest spowodowane odmienną strukturą elektronową.

Europ, podobnie jak iterb posiada zdolność tworzenia dwuwartościowych jonów, które posiadają większy promień jonowy w stosunku do trójwartościowych jonów tych pierwiastków. Ciekawych informacji dostarcza również potencjał redoks, który dla jonów  $\text{Eu}^{3+}$  jest wyjątkowo wysoki (równanie 1.1 i 1.2), w porównaniu do innych lantanowców [17].



Schemat poziomów energetycznych dla trójwartościowych jonu europu przedstawiono na rys. 1 [18]. Podstawowym poziomem dla jonów europu jest poziom  ${}^7F_0$ , z którego podczas wzbudzenia następuje przejście elektronów na wyższe poziomy  ${}^5D_J$  ( $J = 1, 2$ ) i  ${}^5L_6$ . Ponieważ różnica energetyczna pomiędzy wzbudzonymi poziomami a niżej położonym poziomem  ${}^5D_0$  jest bardzo mała, następuje niepromieniste przejście elektronów na ten poziom. Z kolei przerwa energetyczna pomiędzy poziomem  ${}^5D_0$  a niżej leżącym poziomem  ${}^7F_6$  jest znaczna i wynosi około  $12000\text{ cm}^{-1}$ . Powoduje to wzrost udziału przejść promienistych na poziomy  ${}^7F_J$  ( $J = 0-6$ ), które obserwujemy w postaci emisji w zakresie  $577 - 702\text{ nm}$  [19].



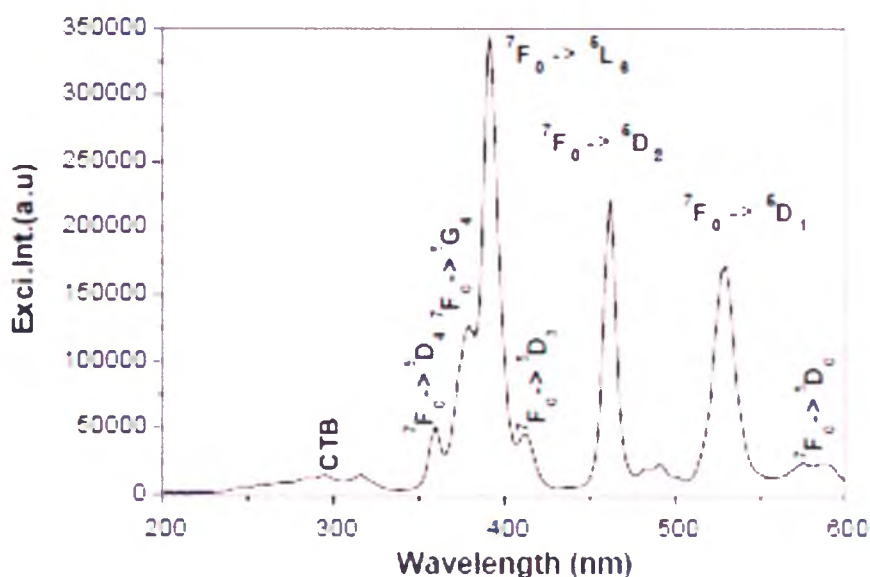
Rys. 1. Diagram poziomów energetycznych jonów europu [18].

Wzbudzenie materiałów domieszkowanych jonami europu następuje w wyniku naświetlania promieniowaniem nadfioletowym o długości  $393\text{ nm}$  [18-21]. Wszystkie wewnętrzne konfiguracyjne przejścia  $4f^6$  następują z poziomu podstawowego  ${}^7F_0$  na inne poziomy wzbudzone [22]. Widma wzbudzenia i emisji są podobne do absorpcyjnych widm elektronowych. Pasma widm luminescencji powstają na skutek przejść elektronowych  $4f$ , jednak nie wszystkie z możliwych przejść wywołują emisję promieniowania. Natężenie poszczególnych pasm jest uzależnione od lokalnego otoczenia jonu lantanowca, dodatkowo pasma są bardzo wąskie o niemal liniowym charakterze zarówno w widmie wzbudzenia jak i emisji [16].

Europ jest pierwiastkiem, który wykazuje intensywną luminescencję w zakresie światła widzialnego. Najsilniejsze pasma luminescencji wywołane są przejściami  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  i  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (odpowiednio  $590$  i  $615\text{ nm}$ ). Przejście  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  ma naturę dipolowo-



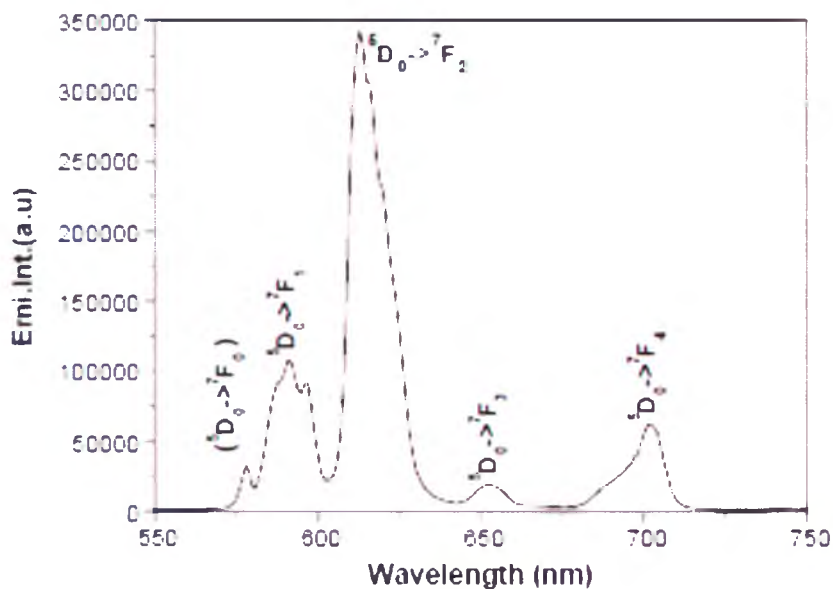
magnetyczną; jest dozwolonym przejściem ze względu na reguły wyboru, niezależnym od matrycy. Drugie charakterystyczne przejście dla europu ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) ma naturę dipolowo-elektryczną. Wystąpienie tego przejścia jest wymuszone przez krystaliczne otoczenie jonów europu [22]. Widma wzbudzenia dla jonów  $Eu^{3+}$  w różnych materiałach szklistych monitoruje się wykorzystując falę o długości 615 nm, która odpowiada emisji związanej z najbardziej intensywnym przejściem  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  [18, 23] w zakresie 350 – 430 nm. Na widmie wzbudzenia najbardziej wzmocniona linia związana jest z przejściem  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ . Zarówno dla tlenkowych, jak i tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-krzemianowych [22], ołowiowo-boranowych [24], ołowiowo-bismutowych [3], fosforanowych [25] i boranowo-tellurynowych [26] oprócz bardzo intensywnego pasma  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$  zarejestrowano również pasma, charakteryzujące się mniejszą intensywnością, odpowiadające przejściom z poziomów  $^7F_0$  oraz  $^7F_1$  na poziomy położone wyżej energetycznie. Przykładowe widmo wzbudzenia jonów europu w szkłe cynkowo-boranowym ( $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ ) przedstawia rys. 2 [22].



**Rys. 2.** Widmo wzbudzenia dla jonów europu w szklach  $ZnO-B_2O_3-SiO_2$  [22].

Widma emisji dla szkieł domieszkowanych jonami  $Eu^{3+}$  uzyskuje się poprzez wzbudzenie falą odpowiadającą przejściu  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ . Otrzymane widmo emisyjne obejmuje zakres długości fali od 550 do 750 nm [20, 24]. Uzyskane pasma odpowiadają przejściom we wzbudzonych jonach  $Eu^{3+}$  z poziomu  $^5D_0$  na poziomy  $^7F_J$  ( $J = 0-6$ ). Widma emisji zarejestrowane w różnych matrycach dla tego pierwiastka charakteryzują się znacznym podobieństwem.

W przypadku widm szkieł boranowych [20], cynkowo-borokrzemianowych [22] oraz fluoro-fosforanowych [27] obserwuje się pięć intensywnych pasm emisyjnych (rys. 3) charakteryzujących przejścia  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0-4$ ).



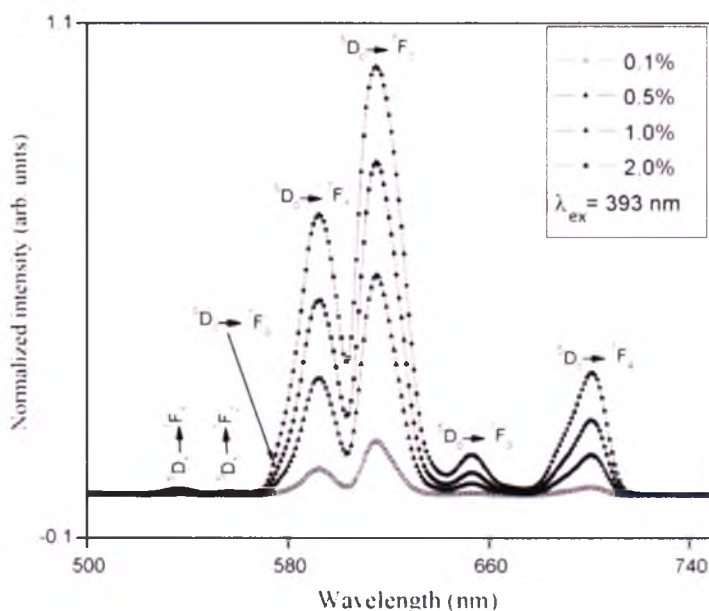
**Rys. 3.** Widmo emisji jonów europu w szkiełach ZnO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> [22].

Z kolei widma luminescencji tlenkowych, ołowiowo-boranowych matryc szklistych domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  zawierają aż siedem pasm emisyjnych [18]. Obserwowana jest bowiem emisja o niskiej intensywności ze wzbudzonego poziomu  $^5D_1$ . Najczęściej w szkiełach tlenkowych lub fosforanowych niemożliwa jest obserwacja emisji z poziomów  $^5D_{3,2,1}$  z powodu obecności wysokoenergetycznych fononów sprzężonych z jonami  $\text{Eu}^{3+}$  [28]. Wśród blisko położonych poziomów dochodzi do niepromienistej relaksacji wielofononowej, która następuje kaskadowo  $^5D_3 \rightarrow ^5D_2 \rightarrow ^5D_1 \rightarrow ^5D_0$ , zaś przejście promienne jest rezultatem emisji z poziomu energetycznego  $^5D_0$  [22, 24, 29]. W szkiełach posiadających niską energię fononową matrycy, mogą być obserwowane przejścia z poziomów  $^5D_{3,2,1}$ . W niektórych widmach możliwe jest także pojawienie się słabego pasma zabronionego, które charakteryzuje przejście  $^5D_0 \rightarrow ^5F_0$ . Najczęściej jednak jest ono zasłonięte przez intensywne dipolowo–magnetyczne przejście  $^5D_0 \rightarrow ^5F_1$  [18]. Najbardziej intensywnym pasmem w widmach emisji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  jest pasmo pochodzące od przejścia  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , które jest tzw. przejściem nadczułym, powodującym emisję fali o długości około 611 nm. Stanowi ono ważne źródło informacji na temat lokalnego otoczenia jonów europu [22, 27, 30-31].

Nieznaczny wpływ na kształt pasm w widmach emisyjnych zaobserwowano dla widm rejestrowanych w różnych temperaturach. Najczęściej wykonuje się widma w temperaturze

pokojoyej, jednak możliwa jest rejestracja widm w niższych temperaturach (na przykład w temperaturze 15 K). Różnice w widmach luminescencji są jednak niewielkie [32].

Wykazano również, że dla różnych stężeń jonów europu pasma emisyjne o tej samej energii znajdują się w tych samych położeniach. Jediną różnicą jest intensywność pasm z powodu zmiany stężenia lantanowca. Intensywność luminescencji wzrasta wraz ze wzrostem stężenia jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w matrycach szklistych [3, 18, 19, 25]. Rys. 4 przedstawia widma luminescencji zarejestrowane dla szkła  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-AlF}_3$  zawierającego różne stężenie domieszki optycznie aktywnej [18]. W szklach cynkowo-boranowych obserwowany jest spadek intensywności przejścia zabronionego  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ , w stosunku do przejścia dipolowo-magnetycznego  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  wraz ze zwiększeniem się stężenia lantanowca w matrycy [23].



**Rys. 4.** Widmo emisji dla różnych stężeń jonów europu w szklach LBTAF [18].

Wskaźnikiem charakteryzującym zmiany spektralne w szklach domieszkowanych jonami europu jest współczynnik intensywności fluorescencji ( $R$ ). Stanowi on stosunek intensywności przejścia  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do intensywności przejścia  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  i pozwala na określenie stopnia asymetrii wokół jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w matrycy szklistej. Jest również wygodną miarą kowalencyjności lub względnie jonowości pomiędzy trójwartościowym jonem europu i otaczającym go ligandem [23]. Współczynnik  $R$ , zwany również stosunkiem asymetryczności obliczany jest z podanej zależności:

$$R = \frac{I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)}{I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)} \quad 1.3$$

Intensywność luminescencji związana z dipolowo-elektrycznym przejściem  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  jest większa w obszarach niesymetrycznych, natomiast intensywność przejścia dipolowo-magnetycznego  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  jest stała lub względnie mniejsza w zależności od otoczenia. Dlatego mierzone wartości  $R$  dla szkieł są miarą symetrii obszaru, w których znajdują się jony lantanowca [18]. W literaturze spotykamy się również z współczynnikami intensywności fluorescencji, które określane są jako stosunek intensywności przejścia  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  do intensywności przejścia  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , wówczas jest to stosunek  $R(4/1)$  lub też jako współczynnik  $R(6/1)$ , który wyrażony jest poprzez intensywność przejścia  $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$  i przejścia  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  [27]. Teoria Judda–Ofelta pozwala również na opis oddziaływań cząsteczek na skutek absorpcji i emisji światła. Teoretyczne wyznaczenie parametrów  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$  umożliwia obliczenie między innymi prawdopodobieństwa przejść promienistych, a także współczynnika rozgałęzienia luminescencji  $\beta$  [20]. Parametry intensywności teorii Judda–Ofelta  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4, 6$ ) obliczane są z wykorzystaniem stosunków intensywności przejść  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 2, 4, 6$ ) i przejścia  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  [27]. Parametry J–O są również związane z kowalencyjnością i zmianami symetrii w otoczeniu jonów europu. W przypadku parametru  $\Omega_2$  opisane są efekty związane z najbliższym otoczeniem, natomiast parametry  $\Omega_4$  i  $\Omega_6$  określają zmiany związane z oddziaływaniami dalekiego zasięgu. Dlatego zmiana współczynnika intensywności fluorescencji  $R$  i parametru Judda–Ofelta  $\Omega_2$  daje informacje o wpływie lokalnego otoczenia wokół jonów  $\text{Eu}^{3+}$  lub o bardziej kowalencyjnym charakterze wiązania pomiędzy jonami  $\text{Eu}^{3+}$  a ligandami tworzącymi matrycę szkieł. Im wyższa wartość współczynnika  $R$ , tym niższa symetria wokół jonów europu i wyższy stopień kowalencyjności wiązania pomiędzy trójwartościowym jonem europu i otaczającym go ligandem [20, 27]. Intensywność przejścia  $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$  jest niewielka dla wielu układów szkieł, a zatem ich współczynnik  $R(6/1)$  jest praktycznie nieistotny (równy zero) w porównaniu ze współczynnikiem  $R(2/1)$  i  $R(4/1)$ . Dlatego w obliczaniu właściwości promienistych uwzględnia się jedynie parametry  $\Omega_2$  i  $\Omega_4$  [27].

W zależności od matrycy szklistej stosunek intensywności przejścia  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  do intensywności przejścia  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  przyjmuje inną wartość. Jest to spowodowane zmieniającym się otoczeniem wokół jonów domieszki optycznie aktywnej. Przykładowe układy aktywowane jonami  $\text{Eu}^{3+}$  wraz z wartościami współczynnika  $R$  zamieszczono w Tabeli 1.

**Tabela 1.** Wartości współczynnika  $R$  w różnych matrycach szklistych.

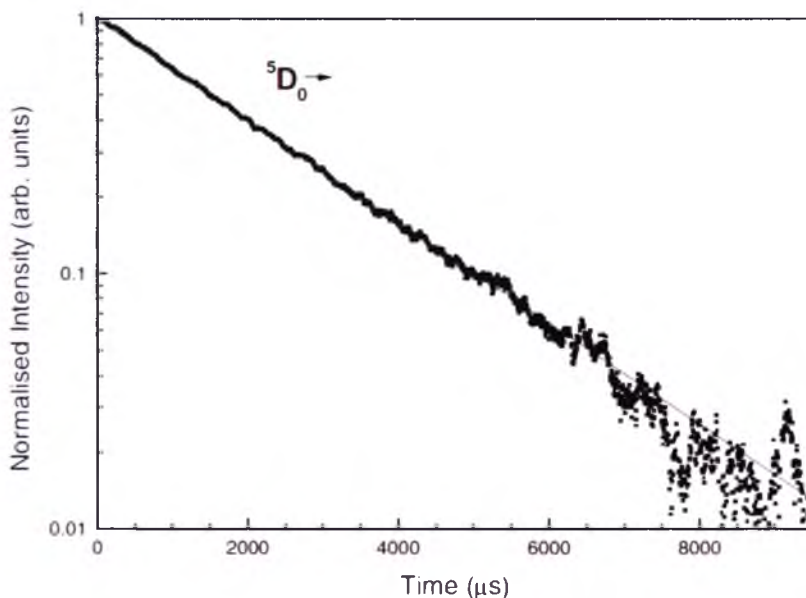
Lp.	Skład matrycy szklistej	$R$	Literatura
1	49AlF <sub>3</sub> –20BaF <sub>2</sub> –30CaF <sub>2</sub> –1EuF <sub>3</sub>	0.90	33
2	72-74.5SiO <sub>2</sub> –5BaO–15Na <sub>2</sub> O–5ZnO–0.25-3.Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,85	34
3	48PbO–30H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> –10TiO <sub>2</sub> –10AlF <sub>3</sub> –2Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.73	18
4	97.5Pb(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> –2.5Eu(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.08	35
5	20PbO–5CaO–5ZnO–10LiF–59B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –1Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.32	24
6	89.5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –10Li <sub>2</sub> O–0.5Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.41	36
7	66P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> –32BaO–2Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.24	36
8	49.99B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –25Li <sub>2</sub> O–25LiF–0.01Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.56	37
9	39.5K <sub>2</sub> O–59.5SiO <sub>2</sub> –1Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.72	4
10	97.5Zn(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> –2.5Eu(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3.88	35
11	49.5Li <sub>2</sub> O–49.5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –1Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.05	38
12	79TeO <sub>2</sub> –20Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> –1Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.28	39
13	19.5Na <sub>2</sub> O–20MgO–59.5SiO <sub>2</sub> –1Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.43	4
14	19.5K <sub>2</sub> O–20MgO–59.5SiO <sub>2</sub> –1Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.85	4
15	19.5Rb <sub>2</sub> O–20MgO–59.5SiO <sub>2</sub> –1Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.48	4
16	49.5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> –49.5CaO–1Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.30	40
17	49.5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> –49.5MgO–1Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.04	40

Porównanie parametru  $\Omega_2$  dla różnych szkieł wskazuje, że wyższą wartością tego parametru charakteryzują się takie matryce jak CaF<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, co wskazuje na bardziej kowalencyjny charakter tych szkieł. Wyższa wartość parametru  $\Omega_2$  dla szkła domieszkowanego jonami Eu<sup>3+</sup> w porównaniu ze szkłem ZnF<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> może być wyjaśniona poprzez okresowość promienia jonowego modyfikatora. Jednak spadek wartości parametru  $\Omega_2$  dla matrycy PbF<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nie może być już wyjaśniony okresowością promienia jonowego, a raczej tym, że jony Pb<sup>2+</sup> są silniej ograniczane poprzez jony fluorkowe znajdujące się w matrycy i obniżają kowalencyjność wiązania pomiędzy jonami europu i tlenu [20]. Szkła ZnO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> i fosforanowe charakteryzują się niższym stopniem kowalencyjności wiązania trójwartościowych jonów Eu<sup>3+</sup> z ligandami w matrycy, co odzwierciedla niska wartość parametru Judda–Ofelta  $\Omega_2$  [22]. W przypadku matryc szkieł fluoro-fosforanowych obliczony parametr wykazuje również wyższy udział jonowego charakteru wiązania pomiędzy jonami europu a otaczającymi go



ligandami [27]. Kiedy jon lantanowca jest obecny w matrycy stałej, istnieją oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy elektronami  $4f$  i ładunkiem ligandów w matrycy, które są znane jako oddziaływanie pola krystalicznego. Z tego powodu w przejściach emisyjnych możliwe są rozszczepienia z usunięciem degeneracji poziomów energetycznych. Stąd informacje o lokalnym otoczeniu wokół jonów ziem rzadkich mogą być przedstawione poprzez rozszczepienie Starkowskie pasm emisyjnych. W widmach emisyjnych przejścia wykazują rozszczepienia Starkowskie z powodu degeneracji poziomów  $^7F_{1+4}$  wywołanych działaniem pola krystalicznego. Analizując pole krystaliczne, uwzględnia się głównie takie przejścia emisyjne jak: dipolowo-magnetyczne przejście  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  i przejście  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , które ma charakter dipolowo-elektryczny [22]. Na widmie emisji przejście  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  rozszczepione jest na trzy składowe. Takie rozszczepienie pasma świadczy o tym, że krystalograficzne położenie jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w szklach charakteryzuje się niską symetrią – taką jak w sieci krystalicznej ortorombowej, jednoskośnej lub trójskośnej. Tak dobry rozkład rozszczepień Starka pasma przy przejściu dipolowo-magnetycznym na trzy składowe dotyczy takich matryc jak  $\text{CaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  [20],  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO-PbO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO-LiF-B}_2\text{O}_3$ , czy też  $\text{ZnO-LiF-B}_2\text{O}_3$  domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  [32].

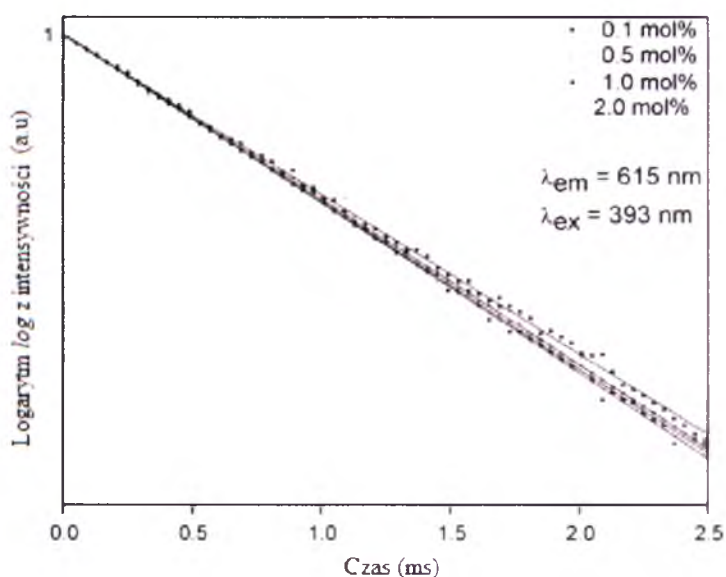
Analiza charakterystycznego przejścia dipolowo-elektrycznego  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  dla trójwartościowych jonów europu pozwala na wyznaczenie niezwykle ważnego parametru, jakim jest czas zaniku luminescencji  $\tau$  (rys. 5) [21].



**Rys. 5.** Krzywa zaniku luminescencji dla szkła potasowo-boranowego [21].

Teoretyczny czas życia poziomu  $^5D_0$  ( $\tau_R$ ) przewidywany jest za pomocą teorii Judda–Ofelta [22]. Mierzony czas życia  $\tau_m$  poziomu wzbudzonego  $^5D_0$  wyznaczany jest eksperymentalnie poprzez wzbudzenie szkła oraz rejestrację krzywej zaniku luminescencji. Dobra korelacja pomiędzy przewidywanym czasem życia  $\tau_R$  i zmierzonym czasem życia  $\tau_m$  z poziomu  $^5D_0$  jest możliwa, ponieważ przerwa energetyczna pomiędzy tym poziomem i niżej położonymi poziomami energetycznymi ( $^7F_J$ ) jest bardzo duża. Jej wartość wynosi około  $12000\text{ cm}^{-1}$ , co pozwala jedynie na nieznaczny udział przejść niepromienistych [22]. Dla szkieł fluoro-fosforanowych, boranowych oraz fluoro-boranowych wyznaczona krzywa zaniku luminescencji opisywana jest najczęściej funkcją pojedynczo-wykładniczą [18, 27].

Czas zaniku luminescencji zależy od stężenia jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w matrycy szklistej. Mierzony czas życia  $\tau_m$  poziomu  $^5D_0$  wyznaczony za pomocą krzywych zaniku pokazanych na rys. 6 wykazuje nieznaczny spadek wraz ze wzrostem stężenia jonów europu w zakresie stężeń od 0,1 do 2,0 %mol w szklach ołowiowo-boranowych. Wartości czasu zaniku luminescencji dla różnych stężeń są prawie równe z powodu nieзначnego udziału przejść niepromienistych pomiędzy jonami  $\text{Eu}^{3+}$  [18]. Czas życia poziomu  $^5D_0$  w szklach fluoro-fosforanowych przy wzrastającym stężeniu trójwartościowych jonów europu ma wartość stałą. Wyjątkiem jest zakres stężeń od 0,01 %mol do 2,0 %mol, gdzie czas życia zaniku luminescencji nieznacznie wzrasta. Dodatkowo dla wartości stężenia 6,0 %mol jonów  $\text{Eu}^{3+}$  obserwowany jest spadek czasu życia poziomu  $^5D_0$ , co wskazuje na nieznaczne prawdopodobieństwo przejść niepromienistych pomiędzy jonami europu, oraz że jest ono niezależne od stężenia jonów lantanowców [27].



**Rys. 6.** Krzywe zaniku luminescencji dla różnych stężeń europu w szklach LBTAF [18].

Temperatura również może wpływać na wartość czasu zaniku luminescencji. Nieznaczny wzrost czasu życia poziomu  $^5D_0$  wykazano w temperaturze 15 K w porównaniu z temperaturą pokojową. Zależność temperaturową kinetyki zaniku luminescencji z poziomu wzbudzonego  $^5D_0$  można tłumaczyć biorąc pod uwagę prosty model z dwoma poziomami wzbudzonymi dla jonów  $Eu^{3+}$  (Równanie 1.4). W temperaturze pokojowej na obserwowany czas zaniku luminescencji  $\tau$  składają się dwa elementy. Pierwszym jest tak zwany wewnętrzny czas życia poziomu  $\tau_i$ , natomiast drugim czas życia  $\tau_e$  związany z mieszaniem się krótszych czasów zaniku luminescencji z wyższego energetycznie poziomu.

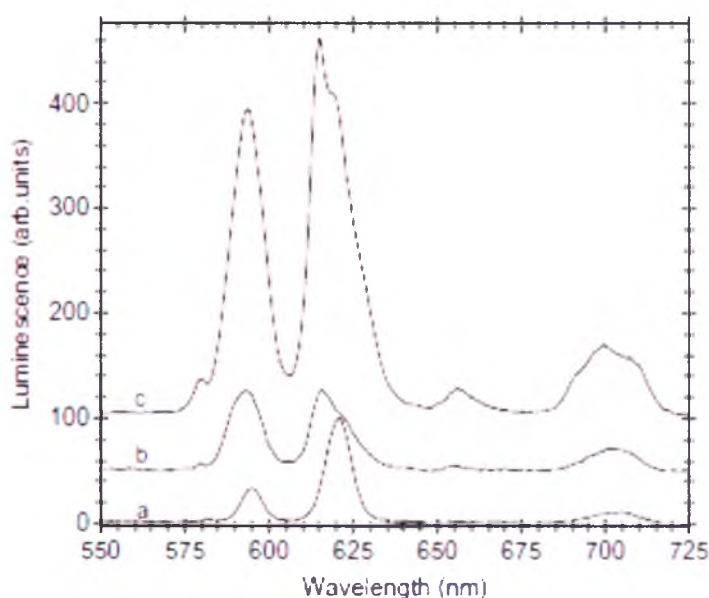
$$\tau^{-1} = (\tau_i)^{-1} + (\tau_e)^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad 1.4$$

Z powodu efektu termicznego w temperaturze pokojowej poziom wzbudzony  $^5D_1$  jest również obsadzany i jego czas życia jest uwzględniany w drugim członie równania. Odminną sytuację obserwuje się dla pomiarów wykonanych w temperaturze 15 K, gdzie efekt termiczny jest nieznaczny i na kinetykę zaniku luminescencji składa się tylko wewnętrzny czas zaniku, czyli wyłącznie czas życia poziomu  $^5D_0$ . Tłumaczy to obserwowany niewielki wzrost  $\tau$  dla wzbudzonego poziomu  $^5D_0$  w temperaturze 15 K [32]. Obliczony czas życia poziomu  $^5D_0$  dla niektórych matryc może być niższy niż wyznaczony doświadczalnie czas zaniku luminescencji  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Uzyskane różnice mogą wynikać z obliczeń na podstawie teorii Judda–Ofelta. Najczęściej teoretyczny i zmierzony czas zaniku luminescencji z poziomu  $^5D_0$  są prawie zgodne co do wartości. Jak wcześniej napisano, wynika to z dużej przerwy energetycznej pomiędzy poziomem wzbudzonym  $^5D_0$  i następnym poziomem  $^7F_6$  w jonach  $Eu^{3+}$  [22], co jest przyczyną bardzo niskiego prawdopodobieństwa przejść niepromienistych. Niewielkie różnice pomiędzy  $\tau_R$  i  $\tau_m$  w szklach domieszkowanych jonami europu takich jak fluoro-fosforanowe, fosforanowo-boranowe mogą wynikać z niepewności ( $\pm 30\%$ ) związanej z teorią Judda – Ofelta [27].

Spektroskopia optyczna jonów europu jest badana nie tylko w szklach nieorganicznych otrzymywanych klasyczną metodą wysokotemperaturowego topienia, ale również w szklach otrzymywanych metodą zol-żel [41-43] i związkach kompleksowych [44]. Materiałom otrzymywanym metodą zol-żel aktywowanym jonami europu poświęca się w literaturze [45] szczególną uwagę, ponieważ znajdują one zastosowanie w komunikacji światłowodowej.



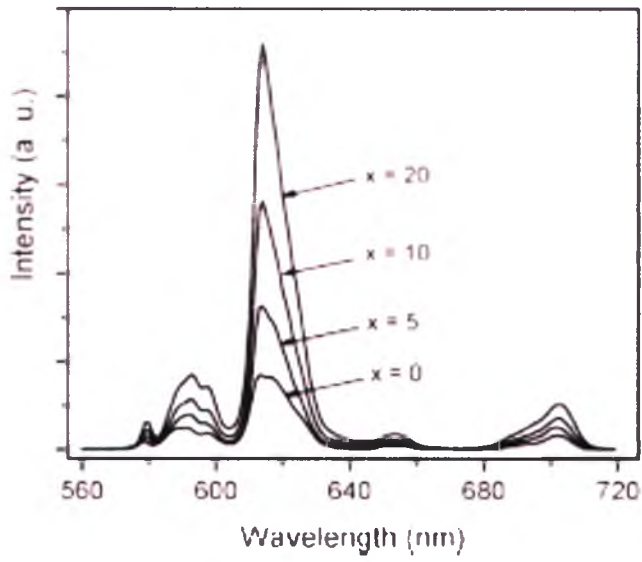
Spośród badań dotyczących spektroskopii optycznej jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w szklach zol-żelowych na szczególną uwagę zasługują właściwości luminescencyjne tych jonów. Dotychczas zbadano wpływ temperatury [14, 43, 46-48], czasu wygrzewania oraz stężenia aktywatora [43] a także składu matrycy [41] na właściwości luminescencyjne. Temperatura i czas wygrzewania (rys 7.) [14] są istotnymi czynnikami wpływającymi na luminescencję jonów europu w szklach otrzymanych metodą zol-żel, gdyż dzięki obróbce termicznej następuje zmniejszenie zawartości grup hydroksylowych, które wygaszają luminescencję [43, 46].



**Rys. 7.** Luminescencja jonów  $\text{Eu}^{3+}$  dla szkieł zol-żelowych (a), wygrzewanych w temperaturze: 500°C przez 5 min (b) i w 800°C przez 2 godziny (c) [14].

Wykazano również, że w odpowiedniej temperaturze wygrzewania szkło ulega częściowej krystalizacji (potwierdzenie za pomocą XRD), co prowadzi do wzrostu intensywności luminescencji [47].

Jak wynika z doniesień literaturowych [41], ważnym czynnikiem wpływającym na luminescencję jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w szklach zol-żelowych jest wzajemny udział składników matrycy szklistej. Przeprowadzone badania dla szkieł krzemianowo tytanowych wykazały, że wraz ze wzrostem udziału  $\text{TiO}_2$  w składzie matrycy obserwuje się wzrost luminescencji jonów europu, co obrazuje rys. 8. Dodatek tytanu sprawia, że zmienia się otoczenie jonów domieszki optycznie aktywnej, zapobiegając tworzeniu się klasterów  $\text{Eu}^{3+}$ , które powodują wygaszanie luminescencji.

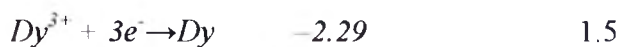


**Rys. 8.** Emisja jonów europu w funkcji składu matrycy szklistej w szkle  $x\text{TiO}_2 - (100-x)\text{SiO}_2$  [41].

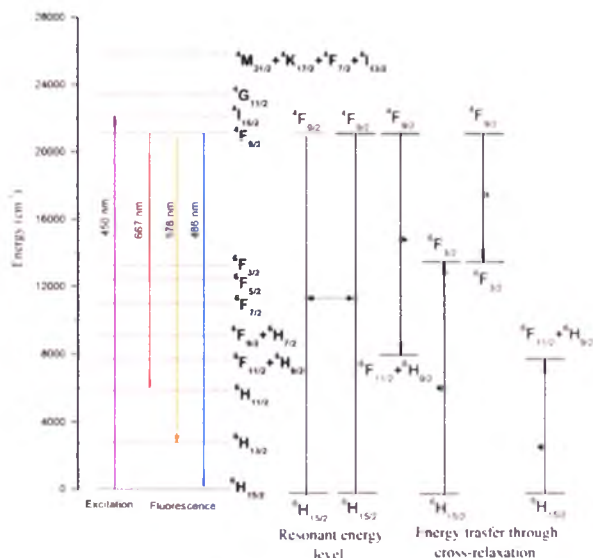
### 2.3 Spektroskopia optyczna jonów Dy<sup>3+</sup>

Dysproz jest dziesiątym pierwiastkiem należącym do rodziny lantanowców. Położenie dysprozu w bloku *f*-elektronowym pozwala przypuszczać, że pierwiastek ten podobnie jak europ, posiada interesujące właściwości chemiczne. W porównaniu z innymi pierwiastkami ziem rzadkich, takimi jak europ czy terb, jest to lantanowiec znacznie bardziej rozpowszechniony w skorupie ziemskiej.

Konfiguracja elektronowa obojętnego atomu dysprozu dla elektronów walencyjnych przyjmuje postać  $4f^{10} 6s^2$ . Podstawowym stopniem utlenienia dla lantanowców jest stopień trzeci. Jest to również trwały stopień utlenienia dla jonów dysprozu  $Dy^{3+}$  [16]. Oprócz tego dysproz tworzy jony na drugim i czwartym stopniu utlenienia, jednak charakteryzują się one znacznie mniejszą trwałością. Jony dysprozu, podobnie jak i inne lantanowce, nie biorą udziału w tworzeniu wiązań z ligandami. Brak zdolności tworzenia wiązań  $\pi$  skutkuje znacznie mniejszą ilością związków chemicznych, jakie pierwiastek ten może tworzyć. Również chemia metaloorganiczna jonów dysprozu znacząco różni się w porównaniu z metalami przejściowymi [17]. Do najbardziej trwałych halogenków dysprozu zaliczyć można chlorki, bromki i jodki [49]. Wartość potencjału redoks jonów dysprozu zbliżona jest do innych lantanowców (równanie 1.5 i 1.6).



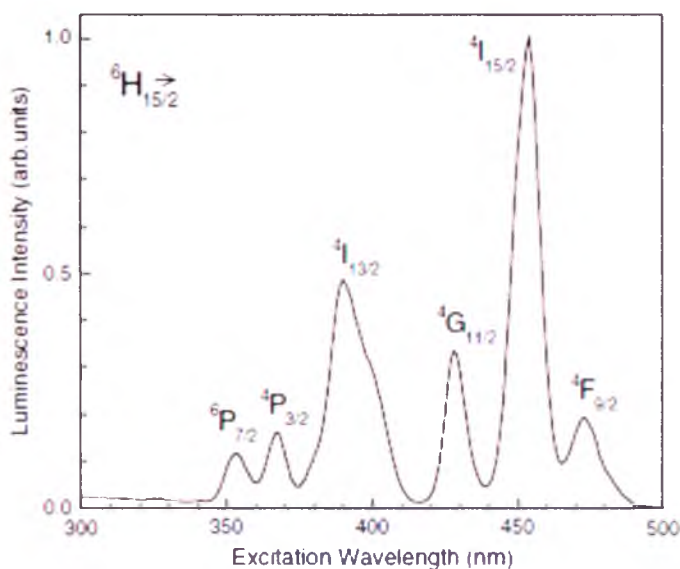
Warto również zwrócić uwagę na rozkład poziomów energetycznych jonów dysprozu, który przedstawiono na rys. 9 [50].



**Rys. 9.** Schemat poziomów energetycznych jonów dysprozu [50].

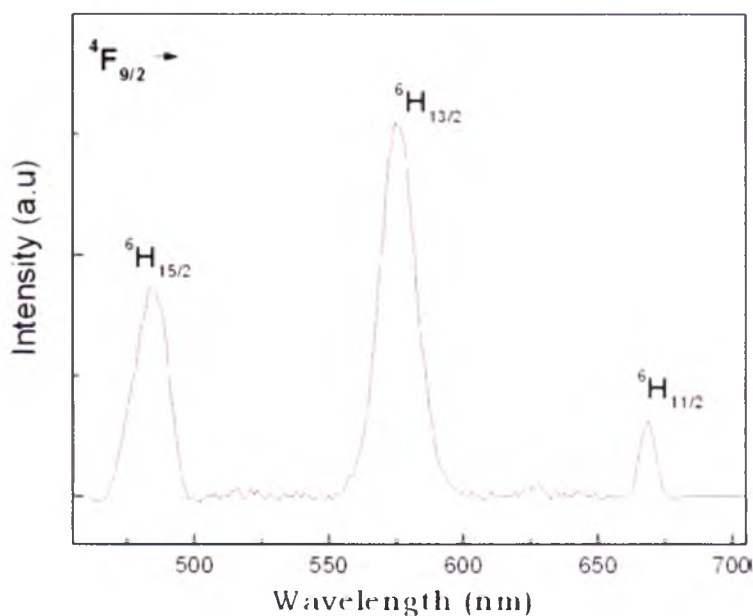
Poziomem podstawowym jonów  $\text{Dy}^{3+}$ , z którego następują przejścia na poziomy wzbudzone jest poziom  ${}^6\text{H}_{15/2}$ . Pomiedzy poziomami leżącymi powyżej  $21000\text{ cm}^{-1}$  występują małe przerwy energetyczne, dlatego podczas wzbudzenia pomiędzy wyższymi poziomami dochodzi do przejść niepromienistych w wyniku relaksacji wielofononowej. W ten sposób poziom wzbudzony  ${}^4\text{F}_{9/2}$  jest najbardziej obsadzonym poziomem, z którego następuje emisja. Ze względu na dużą przerwę energetyczną, wynoszącą około  $6000\text{ cm}^{-1}$ , pomiędzy poziomem wzbudzonym  ${}^4\text{F}_{9/2}$  a niżej położonym poziomem  ${}^6\text{F}_{3/2}$  możliwe jest promieniste przejście powodujące luminescencję charakterystyczną dla jonów dysprozu, czyli żółto-niebieską [53]. Na przykładzie omawianego schematu poziomów energetycznych widoczne jest, że w wyniku wzbudzenia następuje emisja w trzech widzialnych zakresach promieniowania. Z obsadzonego poziomu wzbudzonego  ${}^4\text{F}_{9/2}$  następują bowiem przejścia promieniste na poziomy  ${}^6\text{H}_{15/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{13/2}$  i  ${}^6\text{H}_{11/2}$ , które powodują emisję: niebieską, żółtą i czerwoną. Pomiedzy jonami dysprozu może dochodzić do procesu relaksacji krzyżowej, która ma miejsce pomiędzy dwoma przejściami:  $({}^4\text{F}_{9/2}; {}^6\text{H}_{15/2}) \rightarrow ({}^6\text{F}_{11/2} + {}^6\text{H}_{9/2}; {}^6\text{F}_{3/2})$  oraz  $({}^4\text{F}_{9/2}; {}^6\text{H}_{15/2}) \rightarrow ({}^6\text{F}_{3/2}; {}^6\text{F}_{11/2} + {}^6\text{H}_{9/2})$ . Podobnie dzieje się w przypadku rezonansowego transferu energii, który zachodzi pomiędzy poziomami  ${}^4\text{F}_{9/2}$  i  ${}^6\text{H}_{15/2}$  jonów  $\text{Dy}^{3+}$  [50].

Jony dysprozu mogą być wzbudzane tak jak inne lantanowce promieniowaniem ultrafioletowym lub niebieską diodą elektroluminescencyjną [52]. W widmach tych wszystkie przejścia następują z poziomu podstawowego  ${}^6\text{H}_{15/2}$  na inne poziomy wzbudzone. Widma wzbudzenia rejestrowano wykorzystując dwie możliwe długości fali:  $484\text{ nm}$  odpowiadające przejściu  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  lub poprzez przejście  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ , któremu odpowiada emisja fali o długości  $573\text{ nm}$  [5, 50, 53-55] w zakresie  $300\text{-}500\text{ nm}$ . Przykładowe widmo wzbudzenia jonów dysprozu w szkłe na bazie  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-AlF}_3$  przedstawia rys. 10 [54]. Na widmie zaobserwowano sześć dobrze rozdzielonych pasm odpowiadających przejściom z poziomu podstawowego na wyżej leżące poziomy wzbudzone takie jak:  ${}^4\text{F}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{G}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{13/2}$ ,  ${}^4\text{P}_{3/2}$ ,  ${}^6\text{P}_{7/2}$ . Z kolei na widmie wzbudzenia dla szkieł na bazie  $\text{SrO-SrF-Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  zaobserwowano pięć pasm pochodzących od przejść z poziomu podstawowego na następujące poziomy wzbudzone  ${}^4\text{M}_{7/2} + {}^6\text{P}_{7/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{13/2} + {}^4\text{F}_{7/2}$ ,  ${}^4\text{G}_{11/2}$  oraz  ${}^4\text{I}_{15/2}$ . Dwa z tych pasm odpowiadające przejściom  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ({}^4\text{I}_{13/2} + {}^4\text{F}_{7/2})$  i  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , wykazują największą intensywność i pozwalają na zarejestrowanie widm emisyjnych [50].



**Rys. 10.** Widmo wzbudzenia dla jonów  $Dy^{3+}$  w szkło na bazie  $PbO-B_2O_3-TiO_2-AlF_3$  [54].

Widma emisyjne dla szkieł domieszkowanych jonami dysprozu rejestruje się w temperaturze pokojowej w zakresie 450-700 nm [55]. Aby uzyskać widma luminescencyjne jonów  $Dy^{3+}$  badane matryce szkliste wzbudzono falą o długości 386 nm (rys. 11), w wyniku czego nastąpiło przejście z poziomu podstawowego na poziom  $^4K_{17/2}$  [52, 55] lub na poziom  $^4I_{15/2}$  falą 450 nm [50, 56].

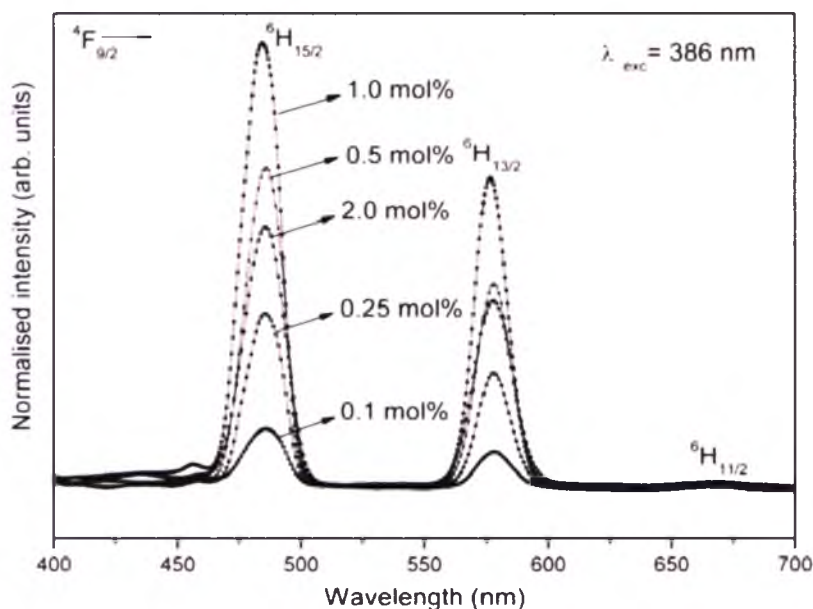


**Rys. 11.** Luminescencja jonów  $Dy^{3+}$  w szkiełach  $B_2O_3-XO-NaF$  (X = Li, Na, K, Ca, Mg) [52].

Niezależnie od długości fali jaką wzbudzano badane szkło, widoczna luminescencja jonów dysprozu jest złożona z dwóch intensywnych pasm: niebieskiego w zakresie od 470–500 nm oraz żółtego w zakresie długości fal 570–600 nm [57], a także bardzo słabo

intensywnego pasma czerwonego położonego przy 667 nm [53]. Obserwowane pasma luminescencyjne są związane z przejściami  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  (667 nm),  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  (576 nm) oraz  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$  (486 nm). Odpowiedni stosunek luminescencji niebieskiej i żółtej prowadzi do wygenerowania w szkłe aktywowanym jonami dysprozu światła białego [16, 52, 56]. Zarejestrowane widma luminescencji dla różnych matryc szklistych, wśród których wymienić można matryce tlenkowe [58, 59], tlenkowo-fluorkowe [55, 56, 60], tlenkowo-chlorkowe [61] zasadniczo się nie różnią – na każdym z nich obserwuje się pasma charakterystyczne dla jonów dysprozu. Można zauważyć, że różnią się one intensywnością lub też nieznacznie kształtem, co wynika z wpływu matrycy i najbliższego otoczenia wokół aktywnych jonów  $Dy^{3+}$ .

Właściwości spektroskopowe szkieł domieszkowanych jonami  $Dy^{3+}$  były również badane w funkcji stężenia aktywatora. W zakresie stężeń od 0,1 do 2,0 %mol dla szkieł na bazie  $PbF_2-WO_3-TeO_2$  [5] oraz fluorkowych szkieł LBTAf i  $PbO-CaO-ZnO-NaF-B_2O_3$  [55] zaobserwowano interesującą zależność (rys. 12).



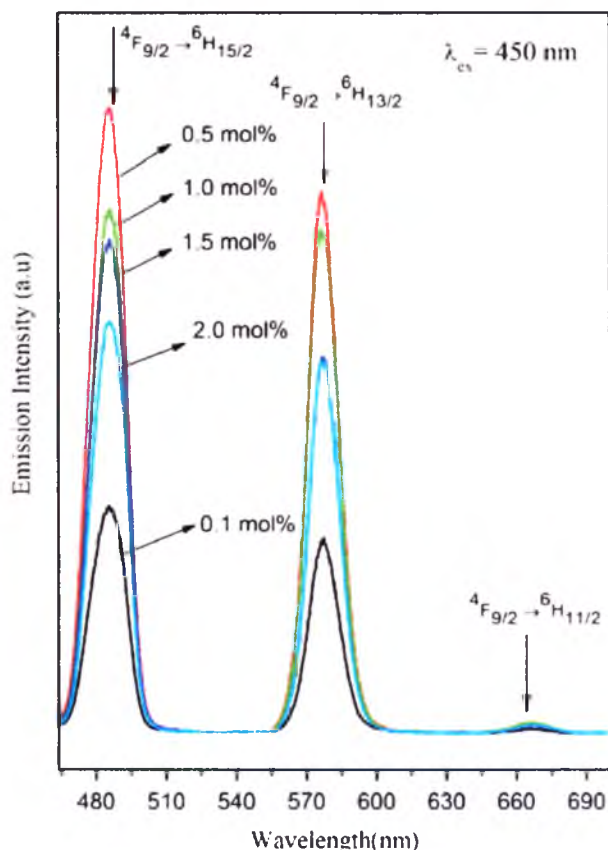
**Rys. 12.** Widmo luminescencji jonów dysprozu w funkcji stężenia [55].

Wraz ze wzrostem stężenia jonów  $Dy^{3+}$  do wartości 1,0 %mol wzrasta intensywność luminescencji. Powyżej tego stężenia następuje wygaszanie luminescencji spowodowane wzrostem udziału niepromienistego przekazywania energii w wyniku relaksacji krzyżowej. Intensywność pasm wynikających z przejść  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  i  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  w matrycach LBTAf [55],  $PbF_2-WO_3-TeO_2$  [5] jest praktycznie taka sama. Najprawdopodobniej wynika to z zastosowania w matrycy szklistej fluorku glinu, lub fluorku ołowiu, które



polepszają właściwości optyczne szkła i równocześnie wpływają na spadek energii fononowej matrycy.

W przypadku szkła na bazie  $\text{SrO-SrF}_2\text{-Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  domieszkowanych dysprozem (0,1 %mol do 2,0 %mol) intensywność luminescencji wzrasta do stężenia 0,5 %mol domieszki w matrycy. Powyżej tej wartości następuje wygaszanie luminescencji, co przedstawia rys. 13 [50].



**Rys. 13.** Widma emisji w funkcji stężenia jonów  $\text{Dy}^{3+}$  [50].

Widać wyraźnie, że w przypadku zastosowania większych stężeń jonów  $\text{Dy}^{3+}$  jako domieszki optycznie aktywnej w różnych matrycach szklistych, następuje stosunkowo szybkie wygaszanie luminescencji, inaczej niż miało to miejsce dla jonów europu (Rozdział 2.2, strona 16). Na widmach emisyjnych przy zastosowaniu różnych stężeń nie obserwuje się zmian kształtu i położenia pasm. Znaczna szerokość linii widmowych jest prawdopodobnie spowodowana lokalną niejednorodnością pola w szkło [62].

Przejście  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  wywołujące emisję niebieską oraz przejście  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  wywołujące emisję żółtą to przejścia dipolowo-elektryczne, na których intensywność w dużym stopniu wpływa lokalne otoczenie jonów dysprozu. Zależność pomiędzy intensywnością przejścia  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  a  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  informuje o lokalnej asymetrii wokół

trójwartościowego jonu dysprozu i jest nazywana współczynnikiem intensywności  $Y/B$  (równanie 1.7) [50].

$$Y / B = \frac{I\left({}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}\right)}{I\left({}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}\right)} \quad 1.7$$

Wartość tego współczynnika zależy od zmian w matrycy szklistej, składu chemicznego szkła, jak również długości fali wzbudzającej i stężenia aktywatora jakim są jony  $Dy^{3+}$  [57]. Znaczące różnice w wartościach współczynnika  $Y/B$  obserwowane są dla matryc o niższym stężeniu jonów dysprozu, bowiem współczynnik intensywności emisji żółtej i niebieskiej silnie zależy wówczas od składu chemicznego szkła [51]. Wysoka wartość współczynnika  $Y/B$  potwierdza wysoki stopień kowalencyjności wiązania pomiędzy jonami  $Dy^{3+}$  a anionami  $O^{2-}$  bądź  $X^-$  [51]. W Tabeli 2 przedstawiono wartości parametru  $Y/B$  dla wybranych matryc szklistych.

**Tabela 2.** Wartości współczynnika  $Y/B$  w różnych matrycach szklistych.

Lp.	Skład matrycy szklistej	$Dy^{3+}$ [%mol]	Y/B	Literatura
1	BaO-TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	4.00	63
2	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> O-NaF-Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	2.71	52
3	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> O-NaF-Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	2.65	52
4	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O-NaF-Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	2.60	52
5	50PbO-29B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10TiO <sub>2</sub> -10AlF <sub>3</sub> -1Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	2.49	54
6	30PbO-49B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10TiO <sub>2</sub> -10AlF <sub>3</sub> -1Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	3.22	54
7	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-PbO-Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	2.115	51
8	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-PbO-Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	1.998	51
9	PbF <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> -TeO <sub>2</sub> -Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	1.21	5
10	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PbO-PbF <sub>2</sub> -Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	0.52	53

Wartość współczynnika  $Y/B$  jest niższa dla szkielek tlenkowo-fluorkowych niż dla układów tlenkowych, co wyraźnie wskazuje na wyższy stopień symetrii wokół jonów  $Dy^{3+}$  oraz niższy stopień kowalencyjności pomiędzy jonami aktywatora i jego najbliższym otoczeniem. W matrycach fluorkowych na bazie ZnO-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zauważalny jest spadek wartości  $Y/B$  wraz ze spadkiem stężenia jonów  $Dy^{3+}$  [51]. Dodatkowo zaobserwowano również wpływ jonów alkalicznych oraz tlenków – litu, sodu, potasu, magnezu i wapnia, na rejestrowaną wartość współczynnika  $Y/B$ . Ciekawą zależność można zaobserwować



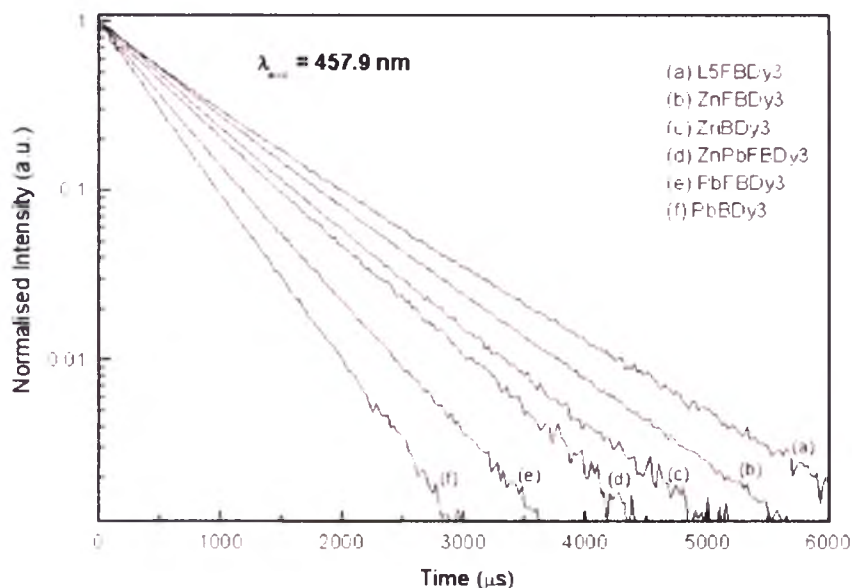
również dla szkieł na bazie metali ciężkich domieszkowanych jonami dysprozu. W przypadku zastosowania różnej ilości tlenku ołowiu(II) w matrycy, obserwowany jest spadek wartości parametru  $Y/B$  wraz ze wzrostem udziału PbO w matrycy szklistej [54]. Wartości parametru  $Y/B$  są znaczne w szklach tlenkowych na bazie metali ciężkich, nawet pomimo zastosowania niewielkiej ilości domieszki optycznie aktywnej (0,5 %mol), co wskazuje na wysoki stopień asymetrii oraz znaczny stopień kowalencyjności pomiędzy jonami  $Dy^{3+}$  a ich najbliższym otoczeniem (w tym przypadku anionami tlenkowymi) [63]. Dodatkowych informacji na temat charakteru wiązania pomiędzy jonem lantanowca i otaczającymi go ligandami dostarcza również teoria Judda–Ofelta. Wyznaczone parametry intensywności  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$  pozwalają na określenie symetrii lokalnego środowiska jonów lantanowców w matrycach szklistych [62]. Przykładowe parametry intensywności przedstawiono w Tabeli 3.

**Tabela 3.** Wartości współczynników  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$  dla różnych układów szklistych domieszkowanych jonami  $Dy^{3+}$ .

Lp.	Matryca szklista	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$	Lit.
1	$(NaPO_3)_6\text{--}TeO_2\text{--}AlF_3\text{--}LiF$	7.06	2.20	0.97	64
2	$(NaPO_3)_6\text{--}TeO_2\text{--}AlF_3\text{--}NaF$	5.53	2.13	0.88	64
3	$(NaPO_3)_6\text{--}TeO_2\text{--}AlF_3\text{--}KF$	6.05	2.30	1.09	64
4	$ZnO\text{--}TeO_3$	4.30	1.32	2.53	65
5	$Na_2O\text{--}TeO_3$	3.70	1.15	2.22	65
6	$BaO\text{--}TeO_3$	3.20	1.35	2.47	65
7	$Na_2O\text{--}P_2O_5$	1.46	2.56	1.97	65
8	$PbO\text{--}B_2O_3\text{--}TiO_2\text{--}AlF_3$	7.05	1.22	1.91	66
9	$PbO\text{--}B_2O_3\text{--}Al_2O_3\text{--}WO_3$	4.90	0.94	2.07	6
10	$SiO_2\text{--}Al_2O_3\text{--}CdF_2\text{--}PbF_2\text{--}YF_3\text{--}DyF_3$	3,5	2,08	1,30	56
11	$PbO\text{--}PbF_2\text{--}Dy^{3+}$	2,13	2,1	1,0	60
12	$LiF\text{--}PbO\text{--}TeO_2\text{--}B_2O_3\text{--}Dy_2O_3$	8,75	2,62	2,07	67
13	$NaF\text{--}PbO\text{--}TeO_2\text{--}B_2O_3\text{--}Dy_2O_3$	9,25	2,87	2,29	67
14	$KF\text{--}PbO\text{--}TeO_2\text{--}B_2O_3\text{--}Dy_2O_3$	9,86	3,39	2,41	67
15	$TeO_2\text{--}Li_2O\text{--}Dy_2O_3$	1,46	2,32	3,60	68
16	$GeO_2\text{--}PbO\text{--}PbF_2\text{--}DyF_3$	$6,41\pm 0,20$	$1,02\pm 0,21$	$2,25\pm 0,10$	69
17	$PbF_2\text{--}WO_3\text{--}TeO_2\text{--}Dy_2O_3$	5,19	1,93	1,07	5
18	$Na_2O\text{--}TeO_2$	$3,7\pm 1,4$	$1,15\pm 0,2$	$2,22\pm 0,1$	70
19	$ZnO\text{--}TeO_2$	$4,3\pm 1,4$	$1,32\pm 0,2$	$2,53\pm 0,1$	70
20	$BaO\text{--}TeO_2$	$3,2\pm 0,9$	$1,35\pm 0,1$	$2,47\pm 0,1$	70

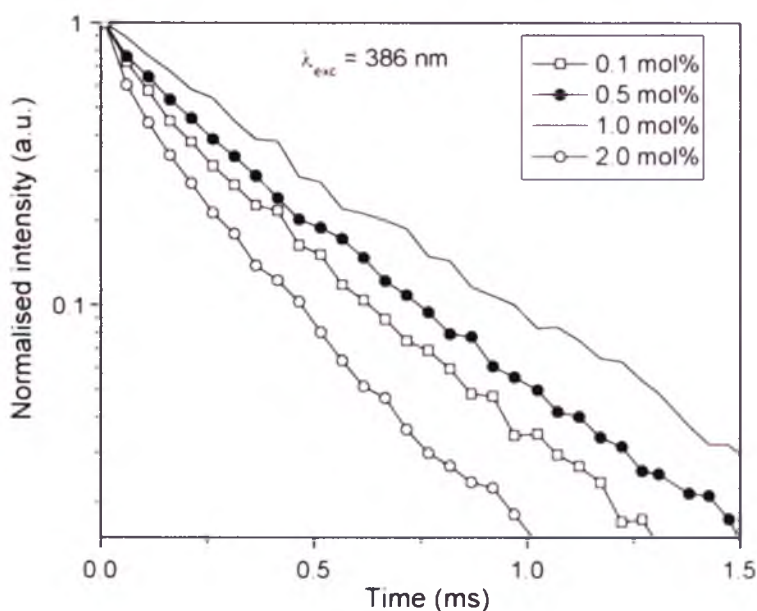
Z trzech parametrów obliczanych na podstawie teorii Judda–Ofelta najbardziej czuły na lokalną strukturę i skład matrycy jest parametr  $\Omega_2$  [71]. Dodatkowo parametr ten silnie zależy od tak zwanego nadczułego przejścia, którym w przypadku jonów dysprozu jest przejście  ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{13/2}$  [62]. Wartość parametru wzrasta wraz ze spadkiem kowalencyjności wiązania. Zbadane wartości  $\Omega_2$  w różnych tlenkowo-fluorkowych matrycach szklistych dobrze korelują z tą zależnością. Wartość parametru jest wysoka w szklach na bazie metali ciężkich, gdy w matrycy obecne są jony fluorkowe [64, 67]. Znacznie niższe wartości tego parametru zaobserwowano w przypadku szkieł tlenkowych, które nie zawierają w swoim składzie fluorków [65, 68]. Intensywność parametru  $\Omega_2$  jest sprzężona z symetrią pola liganda w pobliżu jonu lantanowca i jej wartość nie zmienia się wraz ze wzrostem stężenia jonów  $\text{Dy}^{3+}$  w matrycy szklistej. Czasami można zaobserwować jedynie nieznaczną zmianę wartości  $\Omega_2$  w funkcji stężenia jonów  $\text{Dy}^{3+}$  w matrycy, jak na przykład we fluorkowym szkłe litowo-boranowym [62].

Krzywe zaniku luminescencji z poziomu  ${}^4\text{F}_{9/2}$  dla matryc domieszkowanych jonami  $\text{Dy}^{3+}$  otrzymuje się w temperaturze pokojowej wzbudzając daną próbkę falą o długości 450 nm z równoczesnym monitorowaniem poprzez emisję 577 nm [50]. Uzyskane funkcje dla szkieł fluorkowych LBTAf przy badanych stężeniach domieszek jonów dysprozu wykazują charakter prawie pojedynczo-wykładniczy [55]. Podobną zależność zaobserwowano w przypadku różnych matryc szklistych zawierających takie samo stężenie aktywatora (0,1 %mol), co zostało przedstawione na rys. 14 [51].



Rys. 14. Krzywe zaniku luminescencji dla jonów dysprozu w różnych matrycach [51].

Dla fluorkowych szkieł na bazie  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO-PbO-B}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{SrO-SrF-Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  krzywe zaniku luminescencji dla niskich stężeń lantanowca są prawie pojedynczo-wykładnicze. Wzajemne oddziaływania pomiędzy jonami  $\text{Dy}^{3+}$  są wówczas nieznaczne. Dla szkieł, w których stężenie aktywatora jest znacznie wyższe, oddziaływania pomiędzy jonami dysprozu stają się istotne i proces przeniesienia energii ze wzbudzonych jonów  $\text{Dy}^{3+}$  na jony w stanie podstawowym powoduje niewykładniczy charakter krzywej zaniku luminescencji [50, 51]. Zwiększanie stężenia domieszki optycznie aktywnej (jak zrobiono to w przypadku szkieł fluorkowych LBTAf) sprawia, że mierzony czas życia poziomu  $^4\text{F}_{9/2}$  wzrasta wraz ze wzrostem stężenia i wykazuje maksimum dla stężenia 1,0 %mol jonów dysprozu, co przedstawia rys. 15. Powyżej tego stężenia następuje spadek eksperymentalnego czasu zaniku luminescencji z powodu wygaszania luminescencji, który jest efektem wysokiego stężenia jonów  $\text{Dy}^{3+}$  [55], czyli wzrostu oddziaływań aktywator-aktywator.



**Rys. 15.** Krzywe zaniku luminescencji w funkcji stężenia aktywatora [55].

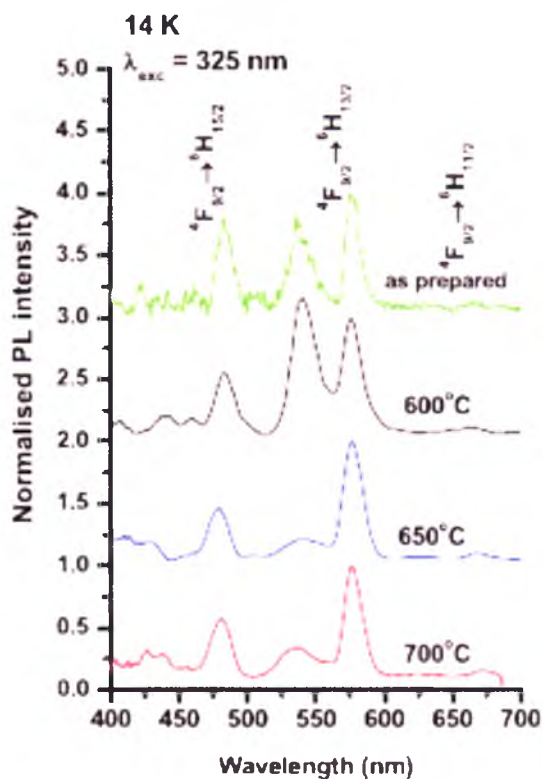
Dla bardzo wysokich stężeń jonów dysprozu w szklach tlenkowo-halogenkowych na bazie  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  nie wyznacza się czasu zaniku luminescencji, ponieważ zależność pomiędzy  $\tau$  i zawartością  $\text{PbX}_2$  w szkło jest w tym przypadku nieznaczna. Spowodowane jest to maskowaniem luminescencji przez energię związaną z oddziaływaniami pomiędzy jonami  $\text{Dy}^{3+}$ , co jest widoczne w podobnych układach boranowych, fluoro-boronowych zawierających lit, cynk lub ołów [51].

Wartość obserwowanego czasu życia z poziomu  ${}^4F_{9/2}$  jest niższa dla szkieł boranowych i szkieł fluoro-boranowych modyfikowanych tlenkiem ołowiu(II) w porównaniu do szkieł, w których modyfikatorem jest tlenek litu lub tlenek cynku. Niższa wartość  $\tau$  wynika z wyższej elektroujemności kationu modyfikującego matrycę szkła, czego powodem może być wzrost kowalencyjności wiązania pomiędzy kationami  $Li^+$ ,  $Zn^{2+}$  lub  $Pb^{2+}$  i anionami tlenkowymi w kolejności od litu do ołowiu [51]. W szklach tlenkowo-halogenkowych  $PbO-B_2O_3$  niezależnie od wprowadzonego do matrycy halogenku ołowiu(II) czas życia poziomu wzrasta wraz ze wzrostem stężenia tego modyfikatora. Zastosowanie fluorków w szklach redukuje energię fononową matrycy i stąd wynika wzrost czasu życia z poziomu  ${}^4F_{9/2}$ , przy spadku udziału przejść niepromienistych (relaksacji wielofononowej) [55]. Eksperymentalny czas zaniku luminescencji  $\tau_m$  jest zwykle niższy w porównaniu z obliczonym czasem  $\tau_R$ . Różnice pomiędzy zmierzonym i obliczonym czasem zaniku luminescencji z poziomu  ${}^4F_{9/2}$  mogą wynikać z niepromienistej relaksacji wzbudzonych jonów dysprozu. Wzrost udziału relaksacji niepromienistej i spadek  $\tau_m$  ze wzrostem stężenia jonów  $Dy^{3+}$  są spowodowane wzrostem transferu energii poprzez relaksację krzyżową i rezonansowe przeniesienie energii pomiędzy poziomami energetycznymi [50]. Układy aktywowane jonami  $Dy^{3+}$  znane są jako obiecujące materiały emitujące światło w dwóch podstawowych barwach: niebieskim (przejście  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ) i żółtym (przejście  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ ). Przez odpowiednią modyfikację składu chemicznego, stężeń aktywatorów i modyfikatorów lub obróbkę cieplną można zmieniać relację intensywności obydwu pasm i doprowadzić do generacji światła białego. Natura obydwu przejść stwarza taką możliwość. Dlatego też w literaturze znaleźć można liczne prace na temat spektroskopii optycznej jonów dysprozu w szklach nieorganicznych otrzymanych metodą wysokotemperaturowego topienia [55, 56, 60, 61, 67, 72]. Znaleźć można również prace, w których właściwości spektroskopowe jonów  $Dy^{3+}$  badane są w szklach otrzymanych niskotemperaturową metodą zol-żel [71, 73-76]. Spektroskopia optyczna jonów dysprozu badana jest w funkcji temperatury [71, 73], stężenia aktywatora [74, 75] i prekursora krzemionki [76].

Widma luminescencji jonów dysprozu w materiałach otrzymanych metodą zol-żel zarejestrowano w zakresie 400 – 700 nm, wzbudzając falą o długości 325 nm [73]. Na widmach emisji pojawiają się wyraźne pasma pochodzące od przejść  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  (483 nm),  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  (577 nm) oraz pasmo przy 540 nm.

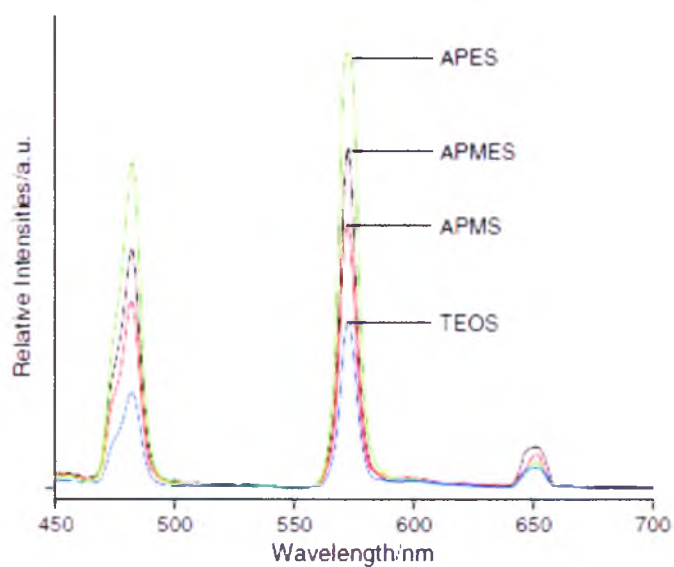
Pasma te są charakterystyczne zarówno dla wyjściowych, jak i wygrzewanych próbek, zmienia się jedynie ich intensywność. Pasma, którego maksimum znajduje się przy

540 nm, jest najbardziej intensywne dla próbek wygrzewanych w 600°C. Stosunek intensywności pasm związanych z przejściami  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  oraz  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ , znany jako parametr  $Y/B$  nie jest stały i zmienia się wraz z temperaturą wygrzewania. Wartość tego parametru wzrasta dla szkieł wygrzewanych do temperatury 650°C, a następnie maleje, co wskazuje na zmianę lokalnego otoczenia wokół jonów  $Dy^{3+}$  (rys. 16).



**Rys. 16.** Widma emisji jonów  $Dy^{3+}$  w  $SiO_2 - Li_2O - Nb_2O_3$  w funkcji temperatury [73].

W pracy Ishizaka i Kurokawy [75] badano właściwości spektroskopowe jonów  $Dy^{3+}$  w cienkich warstwach  $Al_2O_3$  przygotowanych metodą zol-żel. W zależności od stężenia aktywatora wykazano, że intensywność luminescencji wzrasta od stężenia 0,1 – 1,0 %mol, a przy wyższych stężeniach następuje stopniowe jej wygaszanie. Ciekawych wniosków dostarcza również badanie luminescencji jonów dysprozu w zależności od prekursora krzemionki. W literaturze wykazano [76], że rodzaj użytego prekursora krzemionki nie wpływa zasadniczo na widmo emisji jonów  $Dy^{3+}$ , ma jednak wpływ na intensywność luminescencji. Z przeprowadzonych badań wynika, że prekursorem dla którego zarejestrowano najwyższą intensywność luminescencji w badanym układzie, jest APES, zaś najmniejszą intensywnością luminescencji charakteryzuje się szkło, w którym jako prekursor krzemionki został użyty TEOS (rys. 17).



**Rys.17.** Widma luminescencji jonów Dy<sup>3+</sup> w funkcji prekursora krzemionki [76].

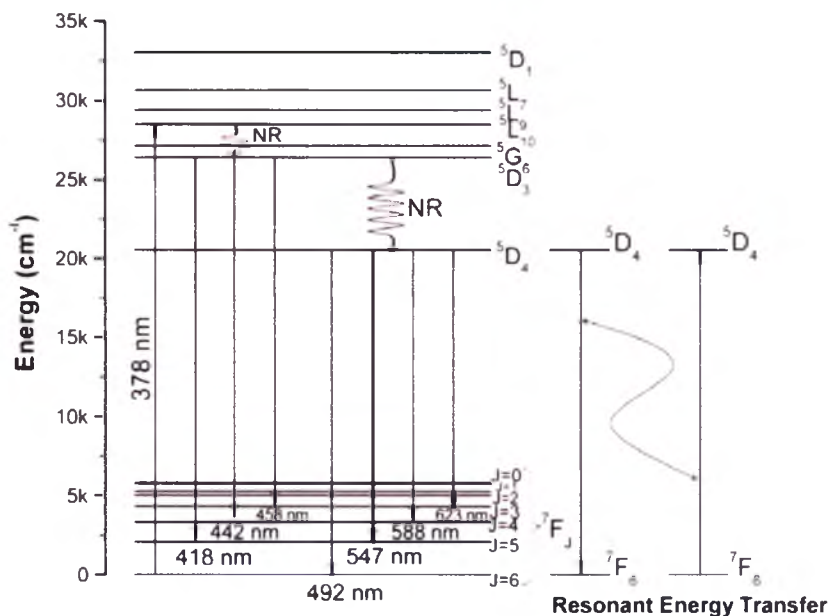


## 2.4 Spektroskopia optyczna jonów $Tb^{3+}$

Terb jest dziewiątym pierwiastkiem w szeregu lantanowców. Obojętny atom posiada 65 elektronów, natomiast konfiguracja elektronów walencyjnych ma postać  $4f^9 6s^2$ . Ostatnimi zapełnianymi orbitalami są orbitale  $f$ , zatem terb jak i pozostałe pierwiastki należące do rodziny lantanowców określany jest jako pierwiastek  $f$ -elektronowy. Trwałym stopniem utlenienia jest dla tego pierwiastka trzeci; może on również tworzyć jony  $Tb^{4+}$ . Terb charakteryzuje się niezbyt wysokim potencjałem redoks (równanie 1.8), co jest zgodne z wartościami dla innych pierwiastków w rodzinie lantanowców [17].



By lepiej poznać właściwości spektroskopowe jonów terbu w szklach i innych materiałach warto przyrzeć się również schematowi poziomów energetycznych tego pierwiastka, przedstawionemu na rys. 18.



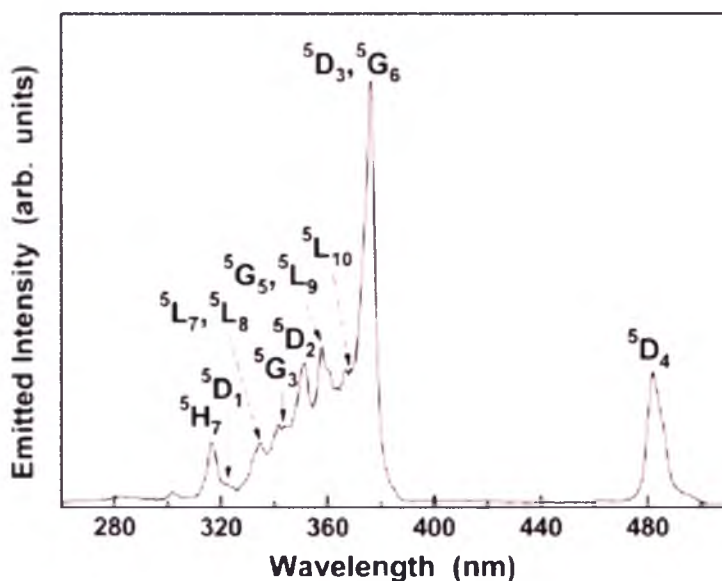
**Rys. 18.** Schemat poziomów energetycznych jonów terbu [77].

Schemat poziomów energetycznych trójwartościowych jonów terbu opisuje różne pasma emisji przy wzbudzeniu długością fali 378 nm odpowiadającą przejściu  $^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$ . Poziomem podstawowym jest poziom  $^7F_6$ , a pierwszym poziomem wzbudzonym jest poziom  $^5D_4$ , nieco wyżej położony jest poziom  $^5D_3$ . Przerwa energetyczna pomiędzy tymi dwoma poziomami wzbudzonymi wynosi około  $5900\text{ cm}^{-1}$ , co sprawia, że energia pomiędzy nimi przekazywana jest w sposób niepromienisty. Dzięki temu poziom  $^5D_4$  jest

najbardziej obsadzonym poziomem. Przerwa energetyczna pomiędzy poziomem  $^5D_4$  a  $^7F_0$  wynosi około  $15000\text{ cm}^{-1}$ , są więc możliwe przejścia promieniste, które obserwujemy jako widoczną emisję jonów  $Tb^{3+}$ . Przerwa energetyczna pomiędzy poziomem  $^5D_3$ , a poziomami  $^7F_0$  i  $^7F_1$  jest prawie równa przerwie pomiędzy poziomami  $^5D_4$  i  $^7F_6$ , co sprawia, że możliwe jest również przekazywanie energii z poziomu  $^5D_3$  jonów  $Tb^{3+}$  na niżej położone poziomy  $^7F_J$  ( $J = 5, 4, 3$ ) [77].

Widmo wzbudzenia dla jonów terbu monitoruje się poprzez falę o długości 543 nm, która odpowiada przejściu  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ . W zależności od matrycy szklistej na widmach wzbudzenia obserwuje się różne przejścia charakterystyczne dla jonów  $Tb^{3+}$ .

Caldino wraz z współpr. [78] zarejestrował dla szkła na bazie  $SiO_2-Na_2O-K_2O-ZnO-Al_2O_3$  aktywowanego jonami terbu na widmie wzbudzenia jedenaście pasm, które odpowiadają przejściom z poziomu  $^7F_6$  (poziom podstawowy jonów  $Tb^{3+}$ ) na poziomy:  $^5H_7$ ,  $^5D_1$ ,  $^5L_7$ ,  $^5L_8$ ,  $^5G_3$ ,  $^5D_2$ ,  $^5G_5$ ,  $^5L_9$ ,  $^5L_{10}$ ,  $^5D_3$ ,  $^5G_6$  i  $^5D_4$  (rys. 19). Największą intensywnością charakteryzuje się pasmo położone przy 377 nm (związane z przejściem  $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ ).



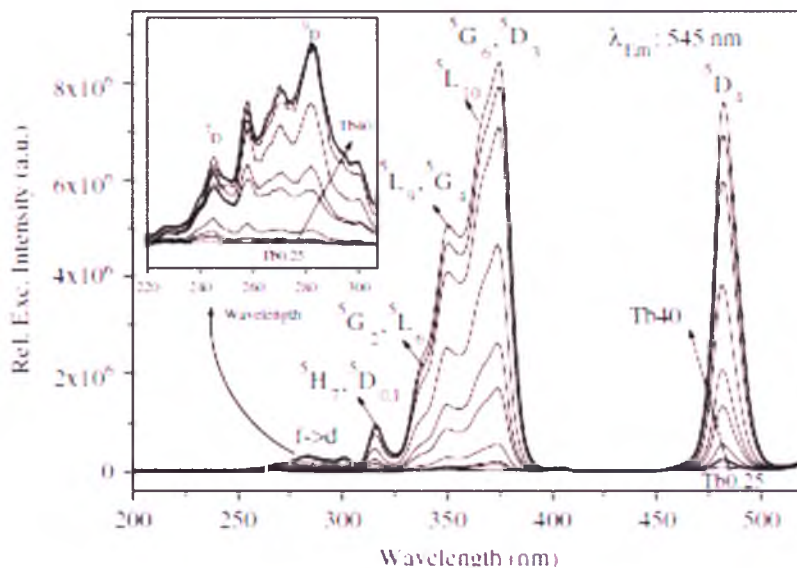
**Rys. 19.** Widmo wzbudzenia dla jonów terbu w szkłe  $SiO_2-Na_2O-K_2O-ZnO-Al_2O_3$  [78].

Podobne widma wzbudzenia zarejestrowano dla szkieł na bazie  $Li_2O-LiF-B_2O_3-CdO$  [79] oraz  $PbF_2-B_2O_3-Al_2O_3$  [80], na których widocznych jest siedem pasm związanych z przejściami z poziomu podstawowego na wyżej leżące poziomy energetyczne jonów  $Tb^{3+}$ . Zupełnie odmienną sytuację zaobserwowano dla szkieł na bazie  $PbO-Bi_2O_3-GeO_2$  [81, 82],  $B_2O_3-PbO-ZnO$  [83] i  $ZrF_4-BaF_2-LaF_3-YF_3-AlF_3-NaF$  [8] aktywowanych tym lantanowcem. Widma wzbudzenia dla tych matryc charakteryzują się tylko kilkoma



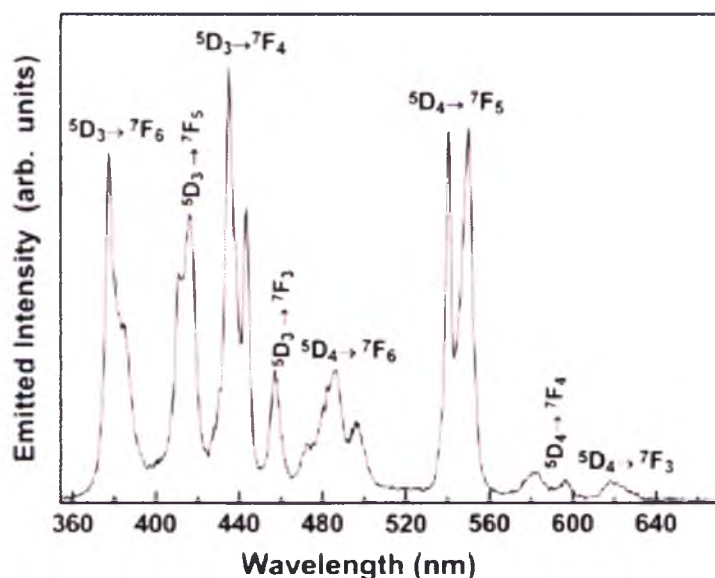
paszami w zakresie widzialnym. Są to pasma związane z przejściami z poziomu  $^7F_6$  na poziomy  $^5D_2$ ,  $^5L_{10}$  i  $^5D_3$  [81, 82],  $^5G_6$  [83, 7] oraz  $^5D_4$  [7].

Sontakke i współpr. [84] zarejestrowali również widma wzbudzenia dla wapniowych, glinowo-krzemianowych szkieł w funkcji stężenia aktywatora (rys. 20). Na widmie tym obserwujemy liczne pasma związane z przejściami z poziomu  $^7F_6$  na poziomy wyżej leżące. Wraz ze wzrostem stężenia aktywatora obserwuje się wzrost intensywności rejestrowanych pasm.



**Rys 20.** Widmo wzbudzenia jonów  $Tb^{3+}$  w funkcji stężenia aktywatora [84].

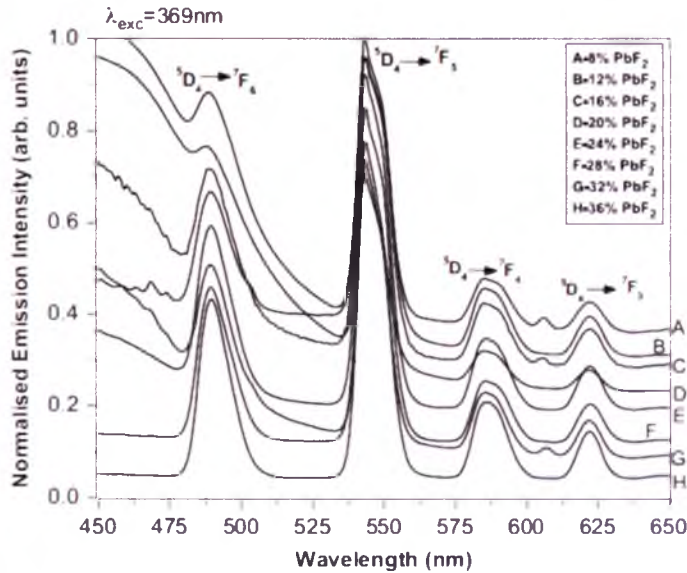
Widma luminescencji dla szkieł domieszkowanych jonami terbu rejestruje się poprzez wzbudzenie jonów lantanowca falą odpowiadającą przejściu  $^7F_6 \rightarrow ^5G_6$  [83, 85]. Dla matryc alkaliczno-krzemianowych emisję otrzymuje się wzbudzając jony falą z zakresu promieniowania nadfioletowego, ale o krótszej długości [86]. Widma emisyjne charakteryzują się wąskimi pasmami, co jest wynikiem przejść wewnątrz konfiguracyjnych  $f-f$  pomiędzy poziomem wzbudzonym  $^5D_4$  i niżej leżącymi poziomami jonów lantanowca będącego domieszką optycznie aktywną w badanych układach [83]. W szkłe na bazie  $SiO_2-Na_2O-K_2O-ZnO-Al_2O_3$  aktywowanym jonami  $Tb^{3+}$  zarejestrowano luminescencję (rys. 21) związaną z przejściami z poziomów  $^5D_3$  (niebieska emisja) i  $^5D_4$  (zielono-czerwona emisja) na poziomy  $^7F_6$ ,  $^7F_5$ ,  $^7F_4$  i  $^7F_3$  [78]. Pasma związane z przejściem  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  położone zwykle przy 542 nm podzielone jest na dwa, odpowiadające długości fali 540 nm i 550 nm, ponieważ poziom energetyczny ulega rozszczepieniu Starkowskiemu [77].



Rys. 21. Widmo emisji jonów terbu w szklach  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  [78].

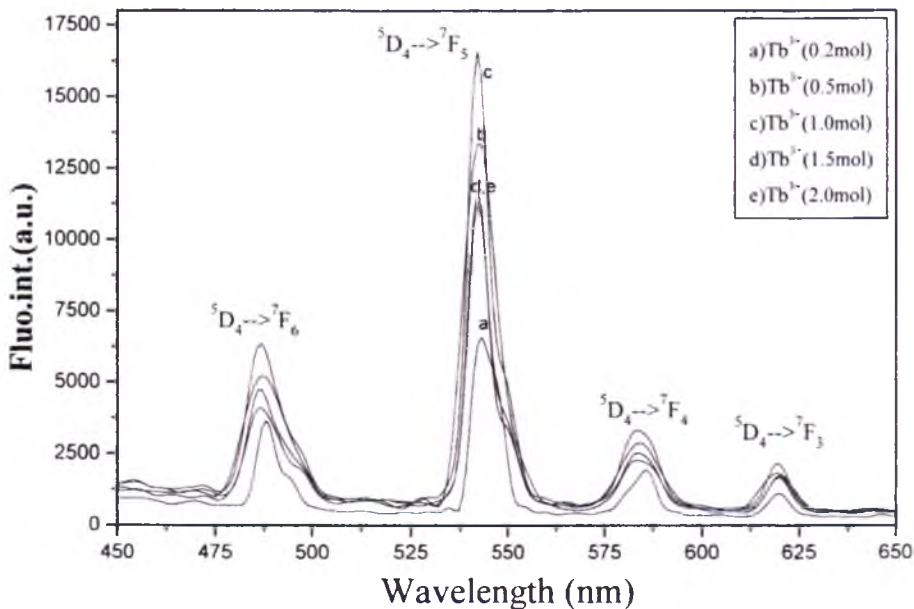
W literaturze można znaleźć również informacje o innych matrycach szklistych, wśród których wymienić można szkła na bazie  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$  [83],  $\text{Li}_2\text{O-LiF-B}_2\text{O}_3\text{-CdO}$  [79] oraz  $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$  [87], dla których najbardziej intensywnym zarejestrowanym pasmem emisyjnym, jest pasmo związane z przejściem  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ , odpowiadające za emisję zieloną. Przejście to jest przejściem nadczułym, jednak nie jest wrażliwe na zmiany lokalnego otoczenia wokół jonów  $\text{Tb}^{3+}$  w przeciwieństwie do przejścia  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  [79].

Właściwości spektroskopowe jonów ziem rzadkich zależą nie tylko od stężenia aktywatora, rodzaju matrycy szklistej, lecz również od składu danej matrycy szklistej. Aby zbadać wpływ składu matrycy szklistej na spektroskopię optyczną jonów  $\text{Tb}^{3+}$  autorzy pracy [80] otrzymali fluorkowe szkła ołowiowo-boranowe z różną zawartością fluorku ołowiu (od 8 do 36 %mol). Następnie zarejestrowali widma luminescencji jonów terbu wzbudzając próbki falą długości 369 nm (rys. 22). Zarejestrowano pasma związane z przejściami z poziomu  $^5\text{D}_4$  na poziomy  $^7\text{F}_J$  ( $J = 3-6$ ), przy czym najbardziej intensywne pasmo związane jest z emisją zieloną (543 nm).



Rys. 22. Luminescencja jonów terbu w zależności od składu matrycy szklistej [80].

Luminescencja jonów Tb<sup>3+</sup> zależy również od stężenia aktywatora. Intensywność emisji obserwowanych pasm wzrasta wraz ze wzrostem stężenia lantanowca w matrycy w zakresie stężenia od 0,2 do 1,0 %mol. Dla stężeń większych, do 2,0 %mol intensywność emisji znacznie spada z powodu zjawiska wygaszania luminescencji związanego ze wzrostem oddziaływań aktywator-aktywator (duże stężenie jonów Tb<sup>3+</sup> w próbce) i tworzenia się przy wyższych stężeniach lantanowca skupisk domieszki w matrycy [88]. Zmiany w widmach luminescencyjnych jonów terbu w zależności od jego stężenia przedstawiono na rys. 23.



Rys. 23. Widma emisji szkieł ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> w funkcji stężenia aktywatora [88].

Podczas rejestracji zależności stężeniowej jonów  $Tb^{3+}$  w szklach na bazie  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO-NaF$  (oznaczane dalej jako CAS) oraz  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO$  (oznaczane dalej jako LSCA) zaobserwowano interesującą korelację [89]. Wraz ze wzrostem stężenia domieszki optycznie aktywnej obserwuje się wzrost niebieskiej emisji (z poziomu  $^5D_3$ ), która przy dalszym wzroście stężenia jonów aktywatora jest wygaszana. Dla szkieł LSCA obserwowane wygaszanie jest wolniejsze, niż w przypadku szkieł CAS. Dla zielonej emisji (z poziomu  $^5D_4$ ) zaobserwowano zupełnie inną zależność. W przypadku szkieł CAS obserwowano tylko wzrost luminescencji, spadek luminescencji zanotowano w przypadku wyższych stężeń jonów  $Tb^{3+}$  dla szkieł LSCA.

Jak wiadomo z danych literaturowych w przypadku szkieł domieszkowanych jonami terbu do opisu zmian spektralnych stosuje się kilka współczynników intensywności fluorescencji. Stosunek intensywności odpowiednich przejść w oparciu o przejście  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  stanowi tak zwany współczynnik intensywności emisji  $R\%$ . Wyróżnia się cztery współczynniki fluorescencji odpowiadające następującym stosunkom przejść:  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6 / ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5 / ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4 / ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  oraz  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3 / ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  [88]. W Tabeli 4 podano wartości współczynników intensywności emisji  $R\%$  dla różnych stężeń jonów aktywatora w tlenkowych szklach cynkowo-boranowo-krzemianowych. Widać wyraźnie, że wraz ze wzrostem stężenia jonów  $Tb^{3+}$  aż do 1,0 %mol wartości współczynników  $R\%$  maleją, by dla stężenia 1,5 %mol znowu osiągnąć wyższą wartość, porównywalną z wartością dla 0,5 %mol jonów  $Tb^{3+}$ .

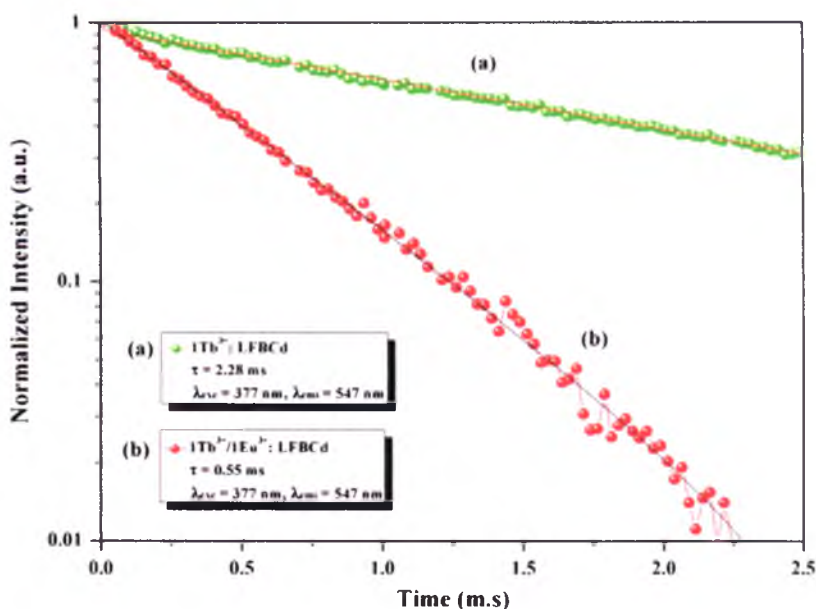
**Tabela 4.** Wartości współczynników intensywności luminescencji  $R\%$  dla jonów  $Tb^{3+}$  [88]

Współczynnik intensywności luminescencji $R\%$	Stężenie jonów $Tb^{3+}$ [%mol]			
	0,2	0,5	1,0	1,5
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6 / ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	55,8	39,2	38,4	40,3
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5 / ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	100,0	100,0	100,0	100,0
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4 / ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	28,8	21,7	19,8	21,5
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3 / ^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	17,3	13,7	12,9	15,0

Teoria Judda–Ofelta pozwala również na opis oddziaływań cząsteczek na skutek absorpcji i emisji światła. Teoretyczne wyznaczenie parametrów  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$  umożliwia obliczenie między innymi prawdopodobieństwa przejść promienistych. Parametry J–O są również związane z kowalencyjnością i zmianami symetrii w otoczeniu jonów terbu. W przypadku parametru  $\Omega_2$  opisane są efekty związane z najbliższym otoczeniem (parametr ten silnie zależy od otoczenia wokół jonów  $Tb^{3+}$ ), natomiast parametry  $\Omega_4$  i  $\Omega_6$  są traktowane jako

wskazniki lepkości jonów ziem rzadkich w szklach i bardzo silnie zależą od poziomów wibracyjnych pochodzących od centralnie położonych jonów  $Tb^{3+}$  związanych z atomami ligandów. Wysoki parametr Judda–Ofelta  $\Omega_2$  daje informacje o bardziej kowalencyjnym charakterze wiązania pomiędzy jonami  $Tb^{3+}$  a ligandami tworzącymi matrycę szklistą oraz informuje o wysokiej asymetrii matrycy [90].

Analiza krzywej zaniku luminescencji pozwala na uzyskanie informacji o zmierzonym czasie życia poziomu wzbudzonego trójwartościowego jonu pierwiastka ziem rzadkich w każdej matrycy szklistej. W przypadku jonów terbu wyznacza się krzywe zaniku luminescencji dla poziomu  $^5D_4$ . Obliczony czas życia  $\tau_R$  wyznacza się dla przejść emisyjnych wykorzystując teorię Judda–Ofelta. W celu teoretycznego wyznaczenia czasu zaniku luminescencji z danego poziomu używa się parametrów intensywności, które uwzględniają jedynie przejścia o charakterze dipolowo-elektrycznym, natomiast pomija się przejścia dipolowo-magnetyczne. Mierzony czas życia  $\tau_m$  poziomu wzbudzonego dla pierwiastków ziem rzadkich uzyskuje się poprzez wyznaczenie krzywej zaniku luminescencji. Krzywa ta przedstawia wygaszanie luminescencji z danego poziomu. Na rys. 24 przedstawione zostały krzywe zaniku luminescencji dla szkła pojedynczo domieszkowanego  $Tb^{3+}$  oraz podwójnie domieszkowanego – jonami  $Tb^{3+}$  i  $Eu^{3+}$  [79].



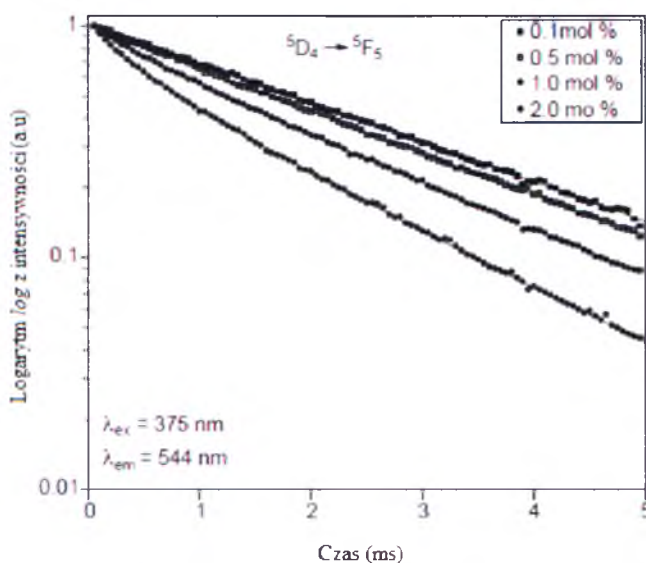
**Rys. 24.** Krzywe zaniku luminescencji dla jonów terbu [79].

W przypadku pojedynczego domieszkowania jonami  $Tb^{3+}$  obserwuje się znacznie dłuższy czas życia (2,28 ms), niż ma to miejsce w przypadku domieszkowania podwójnego



(0,55 ms). Tak duża różnica czasów życia może zostać wytłumaczona przenoszeniem energii ze wzbudzonego poziomu  $^5D_4$  jonów  $Tb^{3+}$  na inne poziomy jonów  $Eu^{3+}$  [91].

Wartość mierzonego czasu życia znacząco spada wraz ze wzrostem stężenia jonów  $Tb^{3+}$  w matrycy, co zostało pokazane w pracy [90] i jest przedstawione na rys. 25. Z krzywej zaniku fluorescencji można zaobserwować, że dla niższych stężeń lantanowca jest to krzywa pojedynczo-wykładnicza.



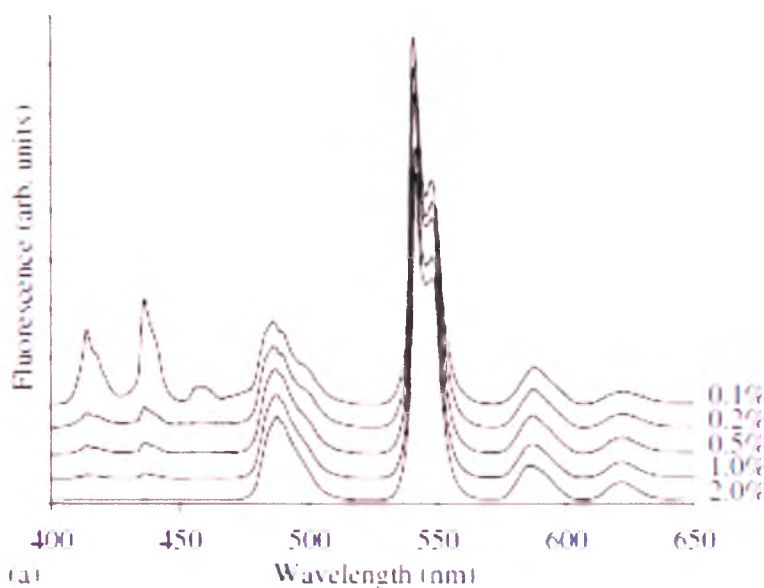
**Rys. 25.** Krzywe zaniku luminescencji szkieł LBTAf w funkcji stężenia jonów  $Tb^{3+}$  [90].

Dla wyższych stężeń – powyżej 0,5 %mol krzywe nie wykazują już charakteru wykładniczego. Fakt ten wynika z przekazywania energii w sposób rezonansowy pomiędzy poziomami  $^5D_4$  i  $^7F_6$  dla jonów terbu występujących blisko siebie w matrycy. Pojedynczo-wykładnicza natura krzywej zaniku dla niskich stężeń ujawnia brak przekazywania energii pomiędzy wzbudzonymi jonami lantanowca [90]. Czas zaniku luminescencji zielonej z poziomu  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  wynosi 3,55 ms dla szkieł  $PbO-Bi_2O_3-GeO_2$  [81]. Dla matryc na bazie  $ZnO-B_2O_3-SiO_2$  wartość  $\tau$  jest niższa i wynosi 3,19 ms [88]. Natomiast ciężkie szkła tlenkowe, takie jak  $ZnO-PbO-B_2O_3$ , wykazują czas życia poziomu  $^5D_4$  o wartości 2,38 ms [83]. W przypadku szkieł LBTAf w zależności od stężenia domieszki w postaci jonów  $Tb^{3+}$  mierzona wartość czasu zaniku luminescencji wynosi od 1,27 ms dla matryc z 2,0 %mol jonów lantanowca do 2,56 ms dla stężenia 0,1 %mol jonów terbu [90]. Obliczony czas zaniku luminescencji dla szkieł LBTAf z 1,0 %mol domieszki  $Tb^{3+}$  wynosił 2,76 ms, natomiast zmierzony jedynie 1,76 ms. Różnice pomiędzy tymi dwoma wartościami wynikają z faktu, iż na rzeczywisty, zmierzony czas życia poziomu

$^5D_4$  ma wpływ stopień relaksacji, a mianowicie udział promienistego przekazywania energii oraz relaksacji wielofononowej.

Jak wynika z doniesień literaturowych właściwości luminescencyjne jonów terbu są również intensywnie badane w materiałach zol-żelowych w funkcji stężenia [92], składu matrycy szklistej [93], wygrzewania [94, 95] oraz czasu wygrzewania [96, 97].

Rys. 26 przedstawia widma luminescencji jonów terbu w szklach otrzymanych metodą zol-żel, wygrzewanych w temperaturze  $750^\circ\text{C}$  przez 24 godziny. Intensywność emisji z poziomu  $^5D_3$  do intensywności emisji z poziomu  $^5D_4$  gwałtownie spada wraz ze wzrostem stężenia jonów  $\text{Tb}^{3+}$ . Potwierdza to wygaszanie spowodowane relaksacją krzyżową, co jest wynikiem zmniejszenia się odległości między jonami aktywatora [92].

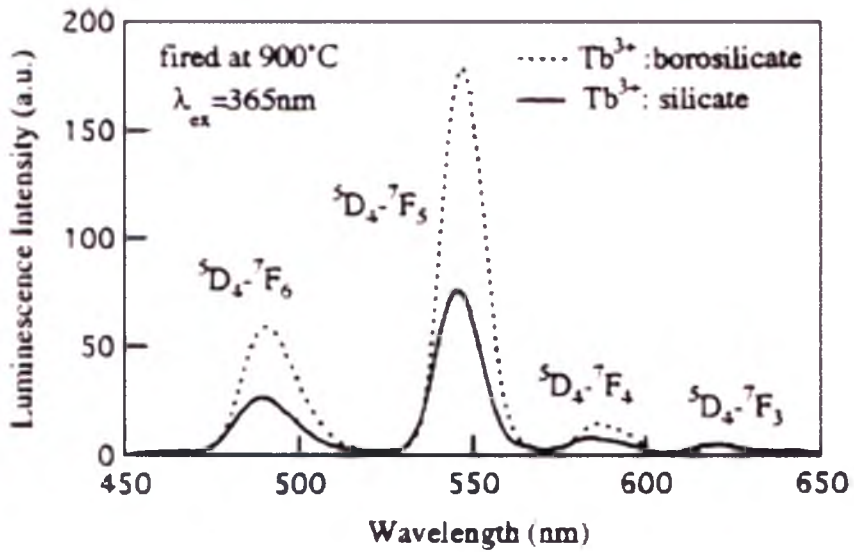


**Rys. 26.** Luminescencja jonów terbu w funkcji stężenia aktywatora [92].

W literaturze [96] wykazano również, że dodatek DMF w trakcie procesu otrzymywania szkła metodą zol-żel wpływa pozytywnie na luminescencję jonów  $\text{Tb}^{3+}$ . W szklach zawierających DMF zarejestrowano najwyższy stosunek intensywności emisji  $^5D_3/^5D_4$ , co wskazuje na niewielki stopień wygaszania luminescencji w badanych szklach. Dodatkowo na emisję jonów terbu wpływa temperatura procesu wygrzewania. Emisja jonów  $\text{Tb}^{3+}$  w zol-żelowych szklach na bazie  $\text{SiO}_2\text{-LaF}_3$  została zarejestrowana przed wygrzewaniem oraz po wygrzewaniu w niskiej ( $250^\circ\text{C}$ ) i wysokiej temperaturze ( $900^\circ\text{C}$ ) [94]. Brak obróbki cieplnej lub obróbka w niskiej temperaturze sprawia, że rejestrowana jest tylko emisja z poziomu  $^5D_4$  jonów terbu. Wygrzewanie w wyższej temperaturze pozwala dopiero na rejestrację emisji zarówno z poziomu  $^5D_4$ , jak i  $^5D_3$ .



Z badań przeprowadzonych przez Tonooka i innych [93] widać wyraźnie, że właściwości luminescencyjne jonów  $Tb^{3+}$  w szklach otrzymanych metodą zol-żel zależą również od matrycy (rys. 27). Dla otrzymanych szkieł krzemianowych i boranowo-krzemianowych zarejestrowano widma luminescencji jonów aktywatora, z których jednoznacznie wynika, że dodatek nawet niewielkich ilości tlenku boru do matrycy efektywnie poprawia luminescencję jonów  $Tb^{3+}$ .



**Rys. 27.** Luminescencja jonów  $Tb^{3+}$  w funkcji matrycy szklistej [93].

### **3. Cel i zakres pracy**

Celem pracy jest zbadanie właściwości spektroskopowych trójwartościowych jonów  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$  w wybranych materiałach nieorganicznych: szklach na bazie metali ciężkich i układach szklano-ceramicznych.

Zakres pracy w szczególności obejmuje:

- ❖ syntezę szkła wysokotemperaturową metodą topienia,
- ❖ syntezę szkła niskotemperaturową metodą zol-żel,
- ❖ charakterystykę fizykochemiczną szkła otrzymanych dwoma metodami,
- ❖ obróbkę cieplną tlenkowo-fluorkowych szkła w celu otrzymania transparentnych materiałów szklano-ceramicznych zawierających kryształy fluorkowe, potencjalnie w skali nanometrycznej,
- ❖ optymalizację warunków otrzymywania nanokryształów fluorkowych,
- ❖ zbadanie właściwości spektroskopowych jonów lantanowców w funkcji rodzaju matrycy szklistej i wzajemnych relacji składników, stężenia modyfikatora fluorkowego  $\text{PbF}_2$  i aktywatora  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tb}$ ) oraz obróbki cieplnej, ze szczególnym uwzględnieniem dwóch parametrów: współczynnika intensywności luminescencji  $R(\text{Eu}^{3+})$ ,  $Y/B(\text{Dy}^{3+})$  i  $G/B(\text{Tb}^{3+})$  oraz czasu życia poziomego wzbudzonego  $^5\text{D}_0(\text{Eu}^{3+})$ ,  $^4\text{F}_{9/2}(\text{Dy}^{3+})$  i  $^5\text{D}_4(\text{Tb}^{3+})$ ,
- ❖ określenie korelacji między strukturą lokalną szkła a wyżej wymienionymi parametrami spektroskopowymi jonów lantanowców,
- ❖ wyznaczenie sprzężenia elektron-fonon w badanych szklach; porównanie wartości energii fononowej szkła wyznaczonych z widm wzbudzenia  $\text{Eu}^{3+}$  do znanych z literatury wyników otrzymanych z widm Ramana,
- ❖ wyjaśnienie procesów przekazywania energii wzbudzenia w szklach ołowiowo-bizmutowych domieszkowanych jonami europu i dysprozu z wykorzystaniem modelu Inokuti-Hirayama,
- ❖ określenie wpływu wzajemnej relacji składników i obecności grup hydroksylowych na właściwości spektroskopowe jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w szklach otrzymanych metodą zol-żel przed i po wygrzewaniu.

## **4. Wyniki badań własnych i ich dyskusja**

## 4.1 Synteza szkieł

Szkła, które są przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej otrzymywano dwoma metodami – wysokotemperaturową metodą topienia oraz niskotemperaturową metodą zol-żel. Zastosowanie dwóch całkowicie odmiennych procesów technologicznych nie było działaniem przypadkowym. Głównym zamierzeniem było bowiem przedstawienie właściwości fizykochemicznych szkieł otrzymanych w obu procesach, a w szczególności porównanie właściwości spektroskopowych szkieł aktywowanych pojedynczo jonami europu, dysprozu i terbu w celu określenia ich potencjalnych zastosowań.

Jak wspomniano w rozdziale 2.1 metody otrzymywania szkieł znacznie różnią się od siebie. Niewątpliwą zaletą syntezy szkieł za pomocą wysokotemperaturowego topienia jest stosunkowo krótki czas procesu oraz niskie stężenie grup hydroksylowych. Metoda ta pozwala ponadto na otrzymywanie szkieł metali ciężkich, których nie można otrzymać metodą zol-żel. Do syntezy szkieł niezbędny jest piec pracujący w szerokim zakresie temperaturowym, a samo przygotowanie próbki wymaga ujednoludnienia materiałów wyjściowych. Jeśli chodzi o szkła otrzymane niskotemperaturową metodą zol-żel charakteryzuje je wysoka czystość i jednorodność. Zastosowanie niskiej temperatury w trakcie procesu otrzymywania pozwala na uniknięcie zanieczyszczeń pochodzących od tygli, oszczędność energii (zgodnie z założeniami „zielonej chemii”), oraz zminimalizowanie strat przy odparowywaniu (co jest dość dużym problemem w przypadku zastosowania składników lotnych, takich jak jony  $\text{Cl}^-$  czy  $\text{F}^-$ ). Do wad tej metody zaliczyć można zjawisko synerezy (kurczliwość próbki), które występuje w trakcie procesu dehydratacji oraz pojawiające się pęknięcia. Proces otrzymywania szkieł metodą zol-żel jest procesem długotrwałym. W próbkach szkła przed obróbką cieplną znajdują się liczne pozostałości grup  $\text{OH}^-$  i węgla.

Ze względu na zalety obu metod, które znacznie przewyższają wady, w pracy zastosowano obie wymienione metody otrzymywania szkieł oraz dokonano porównania właściwości spektroskopowych zsyntezowanych materiałów.

#### 4.1.1 Synteza szkieł metodą wysokotemperaturowego topienia

Opracowano szczegółowo cykl technologiczny syntezy szkieł nieorganicznych na bazie metali ciężkich aktywowanych pojedynczo jonami  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$  z przeznaczeniem do zastosowań luminescencyjnych w zakresie widzialnym. Przeprowadzono liczne eksperymenty, które pozwoliły na dobór optymalnych parametrów syntezy (temperatura topienia, temperatura wylewania, temperatura formy odlewniczej) i składu chemicznego.

Technologia otrzymywania szkieł tlenkowych jest stosunkowo prosta. Do syntezy szkieł optycznych zastosowano surowce o bardzo wysokim stopniu czystości. Składniki topiono w tyglach korundowych, w piecach elektrycznych w atmosferze powietrza. Przed przystąpieniem do wytopu, nawózki bardzo dokładnie ucierano w moździerz agatowym w celu uzyskania dużej jednorodności i przesypywano do tygla. W zależności od składu, próbki topiono w piecu w temperaturach  $900 \div 1100^\circ\text{C}$  przez  $0,5 \div 1$  godziny. Po stopieniu próbki wlewano na powietrzu do podgrzanej (do temperatury około  $300^\circ\text{C}$ ), mosiężnej formy i powoli studzono do temperatury otoczenia. Otrzymano płytki szkła o grubości 1-2 mm.

Opisaną powyżej procedurę otrzymywania szkieł tlenkowych powtórzono również dla wszystkich badanych układów w warunkach, w jakich otrzymuje się mieszane układy tlenkowo-fluorkowe czy fluorkowe, to znaczy w tyglu platynowym oraz w specjalnej komorze zapewniającej syntezę w atmosferze ochronnej. Otrzymane wyniki badań nie potwierdziły żadnych różnic wynikających z dwóch różnych warunków wytopu szkieł tlenkowych, z wyjątkiem szkieł na bazie  $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$  ze względu na silnie higroskopijny charakter pięciotlenku fosforu. Z tego względu do analizy spektroskopowej wybrano jedynie próbki otrzymane w warunkach beztlenowych.

Otrzymano układy tlenkowe na bazie  $\text{PbO-XO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ( $\text{X} = \text{Te, Ge lub Si}$ ) oraz układy na bazie  $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3$  i  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . Powyższe układy domieszkowano pojedynczo jonami  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$ . W pracy zbadano również szkła na bazie  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  aktywowane jonami  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$ . Trzeci składnik  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  pełni rolę stabilizatora szkła. Wybrane składy chemiczne otrzymanych szkieł tlenkowych na bazie metali ciężkich pojedynczo aktywowanych jonami lantanowców przedstawiono w Tabeli 5.

**Tabela 5.** Składy chemiczne tlenkowych szkieł na bazie metali ciężkich pojedynczo aktywowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$ .

L.p.	Skład chemiczny szkła [%mol]
1	45PbO-45TeO <sub>2</sub> -9Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	45PbO-45GeO <sub>2</sub> -9Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	45PbO-45SiO <sub>2</sub> -9Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4	45PbO-45P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -9Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	45PbO-45B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -9Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6	45PbO-45TeO <sub>2</sub> -9Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7	45PbO-45GeO <sub>2</sub> -9Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
8	45PbO-45SiO <sub>2</sub> -9Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
9	45PbO-45P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -9Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10	45PbO-45B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -9Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
11	45PbO-45TeO <sub>2</sub> -9Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
12	45PbO-45GeO <sub>2</sub> -9Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
13	45PbO-45SiO <sub>2</sub> -9Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
14	45PbO-45P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -9Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
15	45PbO-45B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -9Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
16	45PbO-45Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -9,5Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,5Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
17	57PbO-25Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -17,5Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,5Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
18	57PbO-25Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -17,5Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,5Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Otrzymano cztery w pełni amorficzne, transparentne układy na bazie PbO-GeO<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO-SiO<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aktywowane pojedynczo  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$  oraz zbadano i porównano ich właściwości spektroskopowe. W przypadku matrycy ołowiowo-tellurowej stwierdzono obecność faz krystalicznych.

W pracy zbadano również wpływ wzajemnej relacji składników oraz stężenia aktywatora na spektroskopię optyczną jonów europu, dysprozu i terbu. Do tego celu wybrano szkła ołowiowo-boranowe. W porównaniu do innych układów, szkła ołowiowo-boranowe charakteryzują się dość dużym obszarem szkłotwórczym. Stosunkowo łatwo można je także domieszkować jonami lantanowców. Niewątpliwie do zalet tego układu można również zaliczyć stosunkowo duży przekrój czynny na emisję wymuszoną, porównywalny do szkieł fluorkowych oraz wyższą przepuszczalność w podczerwieni ( $\sim 7.5\mu\text{m}$ ) w porównaniu do szkieł boranowych ( $\sim 3\mu\text{m}$ ). W celu zbadania wpływu wzajemnej relacji składników matrycy na emisję jonów  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ , i  $\text{Tb}^{3+}$  zmieniano stosunek tlenku metalu ciężkiego (tlenku ołowiu) do tlenku boru w zakresie od 1:1 do 4:1. Składy tak modyfikowanych szkieł przedstawiono w Tabeli 6.



**Tabela 6.** Składy chemiczne tlenkowych szkieł ołowiowo-boranowych aktywowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$ .

Skład chemiczny szkła [%wag]					Stosunek $\text{PbO} : \text{B}_2\text{O}_3$
PbO	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{WO}_3$	$\text{Ln}_2\text{O}_3^*$	
45	45	6	3	1	1:1
60	30	6	3	1	2:1
67,5	22,5	6	3	1	3:1
72	18	6	3	1	4:1

\*Ln = Eu, Dy lub Tb

Wpływ stężenia aktywatora na właściwości emisyjne zbadano również w układach ołowiowo-boranowych. Stężenie aktywatora zmieniano w zakresie od 0,5 do 5 %wag. Otrzymano w pełni amorficzne, transparentne układy na bazie  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ . Jedynie w przypadku próbki szkła domieszkowanej 5 %wag  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  otrzymano próbkę nietransparentną. Wykonane badania strukturalne nie potwierdziły obecności fazy krystalicznej. Składy otrzymanych szkieł zamieszczono w Tabeli 7.

**Tabela 7.** Składy chemiczne tlenkowych szkieł ołowiowo-boranowych aktywowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$

a) szkła tlenkowe domieszkowane  $\text{Eu}^{3+}$

Skład chemiczny szkła [%wag]				
PbO	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{WO}_3$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$
72	18	6,5	3	0,5
72	18	2,0	3	5,0

b) szkła tlenkowe domieszkowane  $\text{Dy}^{3+}$

Skład chemiczny szkła [%wag]				
PbO	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{WO}_3$	$\text{Dy}_2\text{O}_3$
72	18	6,5	3	0,5
72	18	6,0	3	1,0
72	18	5,5	3	1,5
72	18	4,0	3	3,0

c) szkła tlenkowe domieszkowane  $\text{Tb}^{3+}$

Skład chemiczny szkła [%wag]				
PbO	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{WO}_3$	$\text{Tb}_2\text{O}_3$
72	18	6,5	3	0,5
72	18	6,0	3	1,0
72	18	5,5	3	1,5
72	18	4,0	3	3,0

W przeciwieństwie do układów tlenkowych, szkła tlenkowo-fluorkowe wymagają stosowania szczególnych warunków syntezy ze względu na dużą lotność fluorku w czasie topienia oraz bardzo dużą skłonność stopu do krystalizacji. Ze względu na bardzo dużą reaktywność i higroskopijność składnika halogenkowego – fluorku, niezwykle istotne jest nie tylko wstępne odwodnienie surowców prowadzone w czasie ich produkcji, ale również zabezpieczenie warunków bezwodnych w trakcie całego procesu syntezy szkieł. Konieczne jest zapewnienie szczególnych warunków w trakcie przygotowania naważek zestawu surowcowego, mieszania składników wyjściowych przed syntezą oraz w czasie wytopów, w sposób uniemożliwiający kontakt z atmosferą, co mogłoby doprowadzić do powierzchniowej sorpcji wody. Wszystkie wysiłki skoncentrowano na zabezpieczeniu bezwodnych warunków w trakcie syntezy poprzez całkowite odizolowanie od zewnętrznych warunków atmosferycznych i pochodzących stąd zanieczyszczeń.

W tym celu użyto dwie komory rękawicowe do pracy w atmosferach ochronnych. Pozwoliło to na przezwycięzenie tych trudności technologicznych, które wynikają z bardzo silnej tendencji fluorków do hydratacji. Komora preparatowa wyposażona w instalację argonową umożliwiła wykonanie naważek w atmosferze ochronnej. Druga komora wyposażona również w instalację argonową służyła do wytopu mieszanych szkieł tlenkowo-fluorkowych. Ze względu na ich silną higroskopijność, kontrola temperatury i wilgotności w komorze odbywała się za pomocą higrometru z wbudowanym termometrem. Duża reaktywność i lotność fluorków wymusiła konieczność stosowania tygli z przykrywką wykonanych z materiałów (platyny z dodatkiem irydu), które nie wejdą w reakcje ze stopem. Wytopy przeprowadzano w piecu w ciągłym przedmuchu argonu.

Syntezę szkieł tlenkowo-fluorkowych prowadzono w specjalnej komorze przystosowanej do otrzymywania materiałów z silnie higroskopijnych związków. Przed przystąpieniem do wytopów komorę osuszano i przedmuchiowano argonem. Wstępnie przygotowany zestaw poszczególnych składników wyjściowych wsypywano do platynowego tygla, przykrywano pokrywką i umieszczano w piecu. Zestawy topiono w temperaturach  $900 \div 1100^{\circ}\text{C}$  przez  $0,5 \div 1$  godziny, w ciągłym przedmuchu czystego argonu w celu całkowitego wyeliminowania dostępu tlenu. Następnie stopioną masę wylewano do mosiężnej formy, podgrzanej do temperatury  $300^{\circ}\text{C}$  w celu wyeliminowania naprężeń cieplnych, a następnie powoli studzono do temperatury pokojowej.

Częściowe lub całkowite zastąpienie tlenu przez fluorek ołowiu wpływa znacznie na zwiększenie udziału przejść promienistych z poziomów wzbudzonych jonów lantanowców. W związku z powyższym syntezowano mieszane tlenkowo-fluorkowe szkła

ołowiowo-boranowe pojedynczo aktywowane jonami  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$  oparte na układzie  $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}$ ). Wybrane zestawy mieszanych szkieł tlenkowo-halogenkowych podano w Tabeli 8.

**Tabela 8.** Składy chemiczne tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-boranowych aktywowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$ .

a) szkła tlenkowo-fluorkowe domieszkowane  $\text{Eu}^{3+}$

Skład chemiczny [% wag]					
$\text{PbF}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{PbO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{WO}_3$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$
-	18	72	6	3	1
9	18	63	6	3	1
36	18	36	6	3	1
72	18	-	6	3	1

b) szkła tlenkowo-fluorkowe domieszkowane  $\text{Dy}^{3+}$

Skład chemiczny [% wag]					
$\text{PbF}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{PbO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{WO}_3$	$\text{Dy}_2\text{O}_3$
-	18	72	6	3	1
9	18	63	6	3	1
36	18	36	6	3	1
72	18	-	6	3	1

Zsyntezowano również mieszane tlenkowo-fluorkowe szkła oparte na układzie  $\text{PbF}_2\text{-PbO-YO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Y} = \text{Ge}, \text{Si}$ ;  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}$ ). Wybrane zestawy mieszanych szkieł tlenkowo-fluorkowych podano w Tabeli 9.

**Tabela 9.** Zestawy tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-germanianowych oraz ołowiowo-krzemianowych pojedynczo aktywowanych jonami  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}$ ).

$\text{YO}_2$		$\text{PbF}_2$	$\text{PbO}$	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	$\text{Ln}_2\text{O}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}$ )
$\text{Y} = \text{Ge}$	45	9	36	9	1
$\text{Y} = \text{Si}$	45	9	36	9	1

Ostatnim etapem była obróbka cieplna wyjściowych szkieł opartych na układzie  $\text{PbF}_2\text{-PbO-YO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  w kontrolowanych warunkach temperatury ( $T = 450^\circ\text{C}$ ) i czasu wygrzewania ( $t = 5\div 15\text{h}$ ) w celu otrzymania kryształów fluorkowych  $\text{PbF}_2$ , najlepiej w skali nanometrycznej, rozproszonych w tlenkowej matrycy amorficznej.

#### 4.1.2 Synteza szkieł niskotemperaturową metodą zol-żel

Metoda zol-żel jest niskotemperaturowym procesem, który pozwala na tworzenie nieuporządkowanej struktury szkła. W metodzie tej prowadzi się chemiczną polimeryzację w fazie ciekłej co prowadzi do wytworzenia żelu. Po usunięciu płynu międzywęzłowego z otrzymanego żelu wytwarza się szkło. Spiekanie produktów prowadzi się

w zdecydowanie niższej temperaturze w porównaniu do klasycznej metody otrzymywania szkieł.

Metoda zol-żel składa się z kilku etapów, z których każdy jest bardzo istotny z punktu widzenia właściwości optycznych otrzymanych materiałów. Niezwykle ważnym czynnikiem wpływającym na właściwości szkieł zol-żelowych jest temperatura i wilgotność pomieszczenia w którym prowadzona jest synteza. Dlatego też w trakcie prowadzenia syntez rygorystycznie przestrzegano nie tylko warunków chemicznych reakcji, lecz również warunków zewnętrznych panujących w pomieszczeniu.

Pierwszym etapem prowadzącym do otrzymania szkieł metodą zol-żel jest wytworzenie zolu poprzez hydrolizę. Jako prekursor krzemionki zastosowano tetraetylokrzemian, zwany dalej TEOS [98]. Obecność zastosowanych katalizatorów decyduje o szybkości procesu żelowania. Podczas procesu hydrolizy niezbędne jest również zastosowanie rozpuszczalników, które zapobiegają rozdzieleniu się fazy krzemianowej i wodnej. W syntezie użyto zarówno rozpuszczalników protycznych (etanol), jak i aprotycznych (*N,N*-dimetyloformamid). Następnym etapem jest otrzymanie żelu poprzez polimeryzację bądź też agregację cząsteczek. Na ten etap wpływ mają takie czynniki jak pH zolu, zastosowane rozpuszczalniki oraz prekursor, czas i temperatura procesu żelowania. W związku z tym niezwykle istotny jest dobór tych parametrów w odniesieniu do całego procesu, a nie tylko procesu hydrolizy. W trakcie żelowania zolu oraz suszenia próbki (następny z etapów syntezy) obserwuje się zjawisko synerезy, czyli kurczenia próbki. Proces ten jest istotny, ponieważ decyduje on o wielkości i rozkładzie porów. Po etapie żelowania następuje wcześniej już wspomniany proces suszenia. Składa się on z kilku etapów. W początkowym etapie następuje usunięcie z żelu rozpuszczalników – wody i alkoholu. Obserwuje się dużą kurczliwość próbki. W kolejnym etapie dochodzi do zmniejszenia szybkości odparowywania rozpuszczalników, a sam proces ma miejsce jedynie na zewnętrznej powierzchni próbki. Trzeci etap to dyfuzja par rozpuszczalników do otoczenia. Etap ten w mniejszym stopniu zależy od warunków zewnętrznych niż opisane wyżej etapy. W końcowym etapie nie następuje już kurczenie się próbki. Charakterystyczne dla tego etapu jest pękanie próbki, co jest wynikiem zmiany jej objętości. Otrzymany produkt poddaje się procesowi spiekania w temperaturze wyższej od temperatury prowadzenia samego procesu zol-żel. Podczas tego procesu następuje usuwanie resztek grup hydroksylowych oraz dochodzi do zamykania porów. Zachodzi również formowanie się faz krystalicznych.

W pracy porównano dwa różne sposoby otrzymywania szkieł za pomocą metody zol-żel. Różnica polega na zmianie katalizatora oraz zastosowaniu rozpuszczalników protycznych lub aprotycznych. Wykazano, że wpływ sposobu otrzymywania oraz wzajemnych stosunków reagentów jest istotny ze względu na rozmiar uzyskiwanych krystalitów fluorkowych. Poniżej przedstawiono dokładny opis syntez.

### 1. Otrzymywanie szkieł metodą zol-żel z zastosowaniem rozpuszczalników protycznych

Do jednoszyjnej kolby okrągłodennej o pojemności 25 cm<sup>3</sup> dodano w następującej kolejności roztwory: TEOS, alkohol etylowy, wodę destylowaną oraz lodowaty kwas octowy (pełniący rolę katalizatora). Otrzymany roztwór mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego w czasie jednej godziny, w temperaturze pokojowej, w zamkniętej kolbie (następował proces hydrolizy). Po zakończonej hydrolizie do otrzymanego roztworu, nie przerywając mieszania, dodano wkraplając roztwór octanu ołowiu(II) z octanem europu, które uprzednio rozpuszczono w kwasie trójfluorooctowym z dodatkiem wody destylowanej. Tak otrzymany roztwór mieszano w ciągu jednej godziny w temperaturze pokojowej, w szczelnie zamkniętej kolbie. Otrzymany zol przelano do naczynka, szczelnie zamknięto i pozostawiono na kilka tygodni w temperaturze 25°C. Proces obróbki cieplnej prowadzono w temperaturze 350°C przez 5-10 godzin.

W Tabeli 10 przedstawiono składy chemiczne otrzymanych szkieł w % wagowych.

### 2. Otrzymywanie szkieł metodą zol-żel z równoczesnym zastosowaniem rozpuszczalników protycznych i aprotycznych

Do jednoszyjnej kolby okrągłodennej o pojemności 25 cm<sup>3</sup> dodano w następującej kolejności roztwory: TEOS, alkohol etylowy, DMF, H<sub>2</sub>O i HNO<sub>3</sub>. Otrzymany roztwór mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego w ciągu 30 minut w temperaturze pokojowej w szczelnie zamkniętej kolbie. Następnie do otrzymanego roztworu, nie przerywając mieszania, wkroplono roztwór octanu ołowiu(II) z octanem europu, który uprzednio rozpuszczono w kwasie trójfluorooctowym. Tak otrzymany roztwór energicznie mieszano przez 24 godziny w temperaturze pokojowej w zamkniętej kolbie. Otrzymany zol przelano do naczynka, szczelnie zamknięto i umieszczono w suszarce w temperaturze 25°C na okres kilku tygodni. Proces obróbki cieplnej prowadzono w temperaturze 350°C przez 5-10 godzin.

Składy wyjściowe szkieł otrzymanych metodą zol-żel przedstawiono w Tabeli 10.

**Tabela 10.** Składy szkieł krzemianowych otrzymanych metodą zol-żel.

(a) Składy szkieł krzemianowych otrzymanych z udziałem rozpuszczalników protycznych

Skład chemiczny szkła [% wag]							
Lp.	TEOS	EtOH	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COOH	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	TFA	Eu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>
1	14,47	12,80	12,51	2,09	26,35	31,67	0,11
2	31,10	27,52	26,90	4,48	4,52	5,46	0,02
3	31,10	27,5	26,9	4,5	3,98	6,00	0,02
4	31,10	27,5	26,9	4,5	3,58	6,40	0,02

(b) Skład szkła otrzymanego metodą zol-żel z udziałem rozpuszczalników protycznych i aprotycznych

Skład chemiczny szkła [% wag]							
TEOS	EtOH	DMF	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Eu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>	TFA	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>
32,0	14,0	22,5	5,8	0,2	10,5	11,0	4,0



## 4.2 Metody badawcze

W celu określenia lokalnej struktury, próbki szkieł były poddane badaniom przy użyciu rentgenowskiej analizy fazowej (XRD), różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) i Ramana. Rentgenowską analizę strukturalną przeprowadzono za pomocą dyfraktometru INEL CPS-120, z monochromatycznym promieniowaniem  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  o długości fali 1,54056 Å dla próbek płaskich nie przekraczających 15 x 10 x 0,5 mm. Badania temperatur charakterystycznych szkieł zostały przeprowadzone metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej. Do ich wyznaczenia został zastosowany kalorymetr Perkin Elmer DSC-7. Grzanie próbek odbywało się z prędkością 10°C/min, w ochronnej atmosferze helu. Widma FT-IR oraz Ramana zostały zarejestrowane spektrometrem Bruker w zakresie 4000 ÷ 400  $\text{cm}^{-1}$ , stosując standardową metodę pastylki z KBr.

Widma wzbudzenia i luminescencji, wraz z krzywymi zaniku luminescencji zostały zarejestrowane za pomocą spektrofluorymetru Horiba Jobin Yvon FluoroMax4. Źródło wzbudzenia stanowiła 150W lampa Xe pracująca w trybie stacjonarnym (do pomiarów widm luminescencji) lub impulsowym (do pomiarów krzywych zaniku luminescencji). Pomiary prowadzono przy rozdzielczości spektralnej 0,2 nm. Czas zaniku luminescencji zmierzono z dokładnością do 2  $\mu\text{s}$ . Wszystkie pomiary zostały wykonane w temperaturze pokojowej.

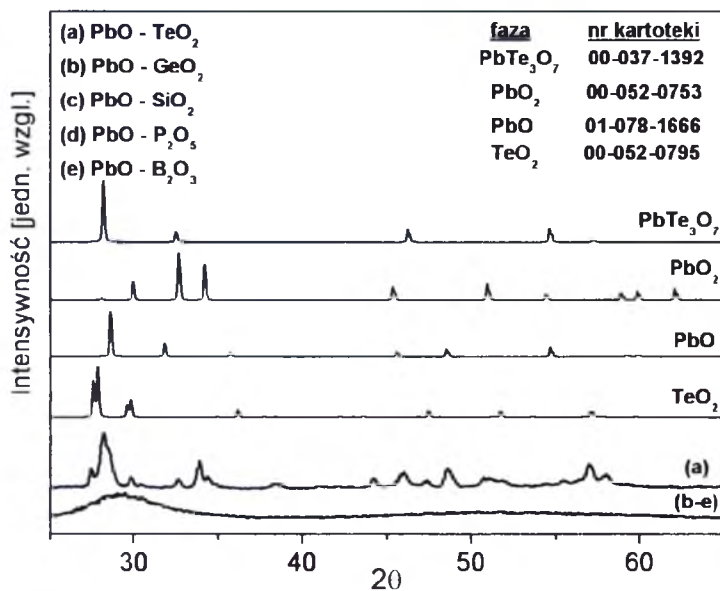


### 4.3 Charakterystyka fizykochemiczna szkieł

#### 4.3.1 Charakterystyka fizykochemiczna szkieł otrzymanych klasyczną metodą wysokotemperaturowego topienia

W celu weryfikacji badanych szkieł tlenkowych i tlenkowo-fluorkowych oraz układów typu szkło-ceramika, tj. sprawdzenia ich struktury bliskiego zasięgu, użyto metod rentgenowskiej analizy fazowej, spektroskopii Ramana i w podczerwieni.

Rys. 28 przedstawia dyfraktogramy zarejestrowane dla badanych próbek tlenkowych na bazie metali ciężkich aktywowanych  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$ . Z wyjątkiem układu na bazie  $\text{PbO-TeO}_2$  (a), dla wszystkich pozostałych próbek  $\text{PbO-XO}_2$  ( $\text{X} = \text{Ge}, \text{Si}$ ),  $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$  oraz  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  (b-e) stwierdzono istnienie dwóch refleksów różniących się intensywnością o szerokości połówkowej  $2\Theta > 20^\circ$ , co ewidentnie świadczy o amorficznym charakterze badanych materiałów. Szczegółowa analiza układu na bazie  $\text{PbO-TeO}_2$  wykazała obecność kilku faz krystalicznych:  $\text{PbTe}_3\text{O}_7$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{PbO}$  oraz  $\text{TeO}_2$ .

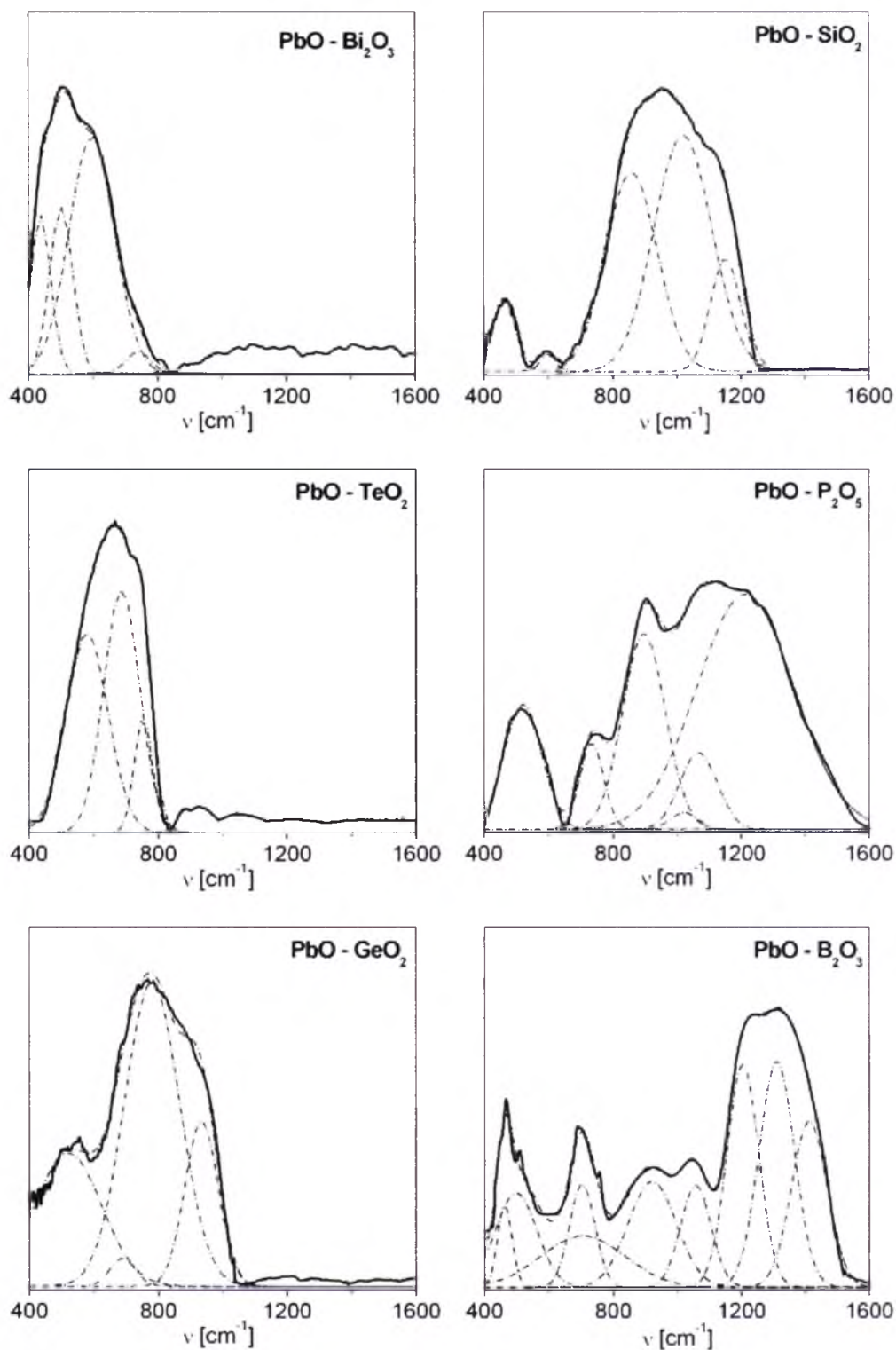


Rys. 28. Dyfraktogramy zarejestrowane dla próbek szkieł na bazie metali ciężkich.

W pełni amorficzny charakter (bez wąskich linii dyfrakcyjnych charakterystycznych dla występujących faz krystalicznych) wykazywały również układy na bazie  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$  oraz układy tlenkowo-fluorkowe. Spektroskopia w podczerwieni potwierdziła obecność we wszystkich badanych układach charakterystycznych drgań między atomami ołowiu i tlenu oraz odpowiednio drgań między atomami Bi i O, Te i O, Ge i O, Si i O, P i O oraz B i O.

Rys. 29 przedstawia widma w podczerwieni (FT-IR) zarejestrowane dla badanych szkieł

na bazie metali ciężkich. W Tabeli 11 przypisano rodzaj drgań do występujących charakterystycznych pasm w zakresie  $400 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ .



**Rys. 29.** Widma w podczerwieni dla próbek szkieł na bazie metali ciężkich.

**Tabela 11.** Przypisanie pasm w zakresie podczerwieni dla szkła na bazie metali ciężkich.

a) szkła ołowiowo-bismutowe

Zakres spektralny [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Przypisanie pasm w podczerwieni
460	Drganie wiązania Pb-O w grupie $\text{PbO}_4$ Drganie zginające Bi-O w grupie $\text{BiO}_6$ i/lub $\text{BiO}_3$
510	Drganie rozciągające Bi-O w grupie $\text{BiO}_6$
560	Drganie wiązania Bi-O w grupie $\text{BiO}_6$
800	Drganie rozciągające Bi-O w grupie $\text{BiO}_3$

b) szkła ołowiowo-tellurowe

Zakres spektralny [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Przypisanie pasm w podczerwieni
400 ÷ 600	Drganie wiązania Pb-O w grupie $\text{PbO}_4$ Drganie zginające Te-O-Te
660	Drganie rozciągające Te-O w grupie $\text{TeO}_4$
750	Drganie rozciągające Te-O w grupie $\text{TeO}_3$

c) szkła ołowiowo-germanianowe

Zakres spektralny [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Przypisanie pasm w podczerwieni
400 ÷ 600	Drganie wiązania Pb-O w grupie $\text{PbO}_4$ Drganie zginające i rozciągające Ge-O w grupie $\text{GeO}_4$
700 ÷ 900	Drgania grup $\text{GeO}_4$ i $\text{GeO}_6$ oraz mostka Ge-O-Ge w grupie $\text{GeO}_4$
800	Drganie rozciągające asymetryczne Ge-O-Ge w grupie $\text{GeO}_4$

l) szkła ołowiowo-krzemianowe

Zakres spektralny [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Przypisanie pasm w podczerwieni
400 ÷ 600	Drganie wiązania Pb-O w grupie $\text{PbO}_4$
840	Drganie rozciągające asymetryczne typu $Q^0$ w grupie $\text{SiO}_4$
910	Drganie rozciągające asymetryczne typu $Q^1$ w grupie $\text{SiO}_4$
1000	Drganie rozciągające asymetryczne typu $Q^2$ w grupie $\text{SiO}_4$
1120	Drganie rozciągające asymetryczne typu $Q^3$ w grupie $\text{SiO}_4$

$Q^n = [\text{Si}(\text{O}_{1/2})_n\text{O}_{4-n}]^{-(4-n)}$  gdzie:  $n = 0, 1, 2, 3$ ;

$\text{O}_{1/2}$  oznacza wiązanie O z dwoma atomami Si,

O oznacza niezwiązany atom tlenu (NBO)

e) szkła ołowiowo-fosforanowe

Zakres spektralny [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Przypisanie pasm w podczerwieni
400 ÷ 600	Drganie wiązania Pb-O w grupie $\text{PbO}_4$ Drganie zginające $\text{PO}_2^-$
720	Drganie rozciągające symetryczne P-O-P
910	Drganie rozciągające niesymetryczne P-O-P
1020-1120	Drgania rozciągające $\text{PO}_3$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , symetryczne $\text{PO}_2^-$
1250	Drgania rozciągające P=O, niesymetryczne $\text{PO}_2^-$

f) szkła ołowiowo-boranowe

Zakres spektralny [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Przypisanie pasm w podczerwieni
400 ÷ 600	Drganie wiązania Pb-O w grupie $\text{PbO}_4$
650 ÷ 700	Drganie zginające B-O w grupie $\text{BO}_3$
850 ÷ 1050	Drgania rozciągające B-O w grupie $\text{BO}_4$
1250 ÷ 1500	Drgania rozciągające B-O w grupie $\text{BO}_3$

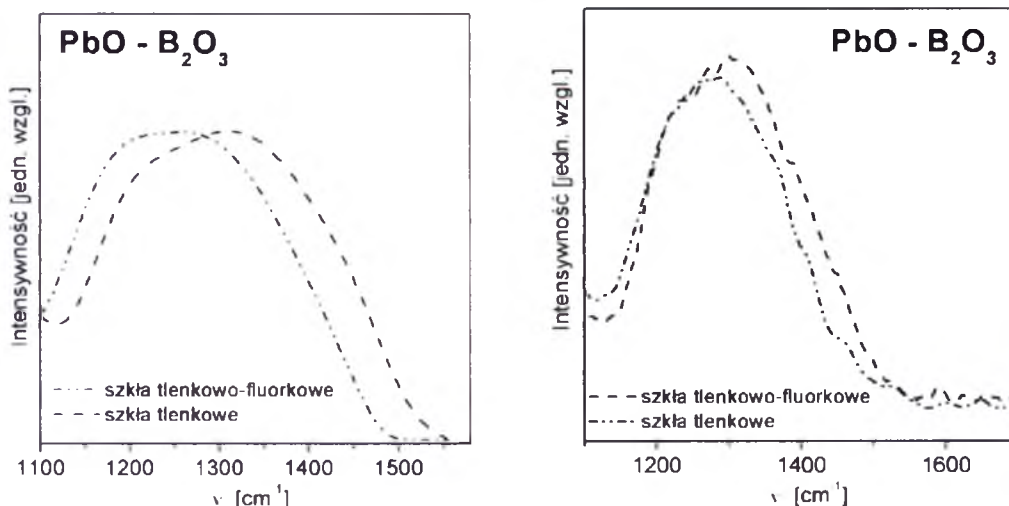
We wszystkich układach widoczne jest pasmo w zakresie 400 ÷ 600  $\text{cm}^{-1}$  odpowiedzialne za drganie między atomem ołowiu a tlenem w grupie  $\text{PbO}_4$ . W układzie ołowiowo-bizmutowym obserwuje się pasma w zakresie między 500 a 800  $\text{cm}^{-1}$ , które odpowiadają drganiom zginającym i rozciągającym występującym w grupach  $\text{BiO}_3$  i  $\text{BiO}_6$ , natomiast nie są widoczne pasma położone powyżej 800  $\text{cm}^{-1}$  w przeciwieństwie do podobnych układów, w których obserwuje się również drgania Bi-O w grupie  $\text{BiO}_6$  (przy 860  $\text{cm}^{-1}$ ) oraz drgania związane z mostkami Pb-O-Bi i Bi(3)-O-Bi(6) przy 920  $\text{cm}^{-1}$  [99]. W układzie ołowiowo-tellurowym obserwuje się dwa pasma w zakresie 650 ÷ 750  $\text{cm}^{-1}$  przypisane drganiom rozciągającym Te-O w bipiramidzie trygonalnej  $\text{TeO}_4$  i piramidzie trygonalnej  $\text{TeO}_3$  [100]. W szklach ołowiowo-germanianowych główne pasmo występujące przy 800  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada za drganie rozciągające w grupie  $\text{GeO}_4$  [101] i jest przesunięte w stronę mniejszych częstości, w porównaniu do szkła germanianowego (860  $\text{cm}^{-1}$ ). W szklach ołowiowo-krzemianowych występują charakterystyczne pasma odpowiedzialne za asymetryczne drgania rozciągające  $Q^n$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ) w czworoscianie  $\text{SiO}_4$  z różną liczbą niezwiązanych atomów tlenu [102]. W układzie ołowiowo-fosforanowym liczne pasma położone w zakresie spektralnym 700 ÷ 1250  $\text{cm}^{-1}$  odpowiadają drganiom rozciągającym grup  $\text{PO}_2^-$ ,  $\text{PO}_3$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  i P-O-P [103]. W układzie ołowiowo-boranowym szereg widocznych pasm [104] w zakresie 550 ÷ 1600  $\text{cm}^{-1}$  można przypisać drganiom, które pochodzą od grup boranowych. Stwierdzono współistnienie grup  $\text{BO}_3$  i  $\text{BO}_4$  w badanym szkłe. W zakresie spektralnym 650 ÷ 700  $\text{cm}^{-1}$  i 1250 ÷

$1500\text{ cm}^{-1}$  obserwuje się pasma, które odpowiadają odpowiednio za drgania zginające i rozciągające B-O w grupie  $\text{BO}_3$ , natomiast pasma występujące w zakresie  $850 \div 1050\text{ cm}^{-1}$  przypisuje się drganiom rozciągającym B-O w grupie  $\text{BO}_4$ .

Analizując widma w podczerwieni można łatwo zauważyć, że pasma o największej częstotliwości występują przy  $1400\text{ cm}^{-1}$  (układ  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ ),  $1250\text{ cm}^{-1}$  (układ  $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ ),  $1120\text{ cm}^{-1}$  (układ  $\text{PbO-SiO}_2$ ),  $880\text{ cm}^{-1}$  (układ  $\text{PbO-GeO}_2$ ),  $750\text{ cm}^{-1}$  (układ  $\text{PbO-TeO}_2$ ) oraz  $600\text{ cm}^{-1}$  (układ  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$ ) i przesuwają się w stronę mniejszych częstotliwości w kierunku  $\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{GeO}_2 \rightarrow \text{TeO}_2 \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3$ .

W tym samym kierunku zmieniają się położenia pasm o największej częstotliwości na widmie Ramana, to jest dla układu  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  -  $1320\text{ cm}^{-1}$  [105], dla układu  $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$  -  $1120\text{ cm}^{-1}$  [103], dla układu  $\text{PbO-SiO}_2$  -  $950\text{ cm}^{-1}$  [102], dla układu  $\text{PbO-GeO}_2$  -  $770\text{ cm}^{-1}$  [106], dla układu  $\text{PbO-TeO}_2$  -  $650\text{ cm}^{-1}$  [106], dla układu  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$  -  $500\text{ cm}^{-1}$  [107], co oznacza redukcję drgań własnych matrycy szklistej. Energia fononowa badanych układów zmniejsza się w kierunku  $\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{GeO}_2 \rightarrow \text{TeO}_2 \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3$ , co ma niezwykle istotny wpływ na ich właściwości spektroskopowe.

Wprowadzenie fluorku ołowiu  $\text{PbF}_2$  do szkieł tlenkowych powoduje przesunięcie położenia tych pasm w kierunku mniejszych częstotliwości, tym samym obniżając jeszcze bardziej energię fononową danego układu. Przetestowano to na układzie szklistym opartym na bazie metali ciężkich – ołowiowo-boranowym. Rys. 30 przedstawia widma w podczerwieni zarejestrowane w zakresie, w którym występują pasma odpowiadające za drgania rozciągające w grupie  $\text{BO}_3$  oraz widma Ramana zarejestrowane dla tych układów.

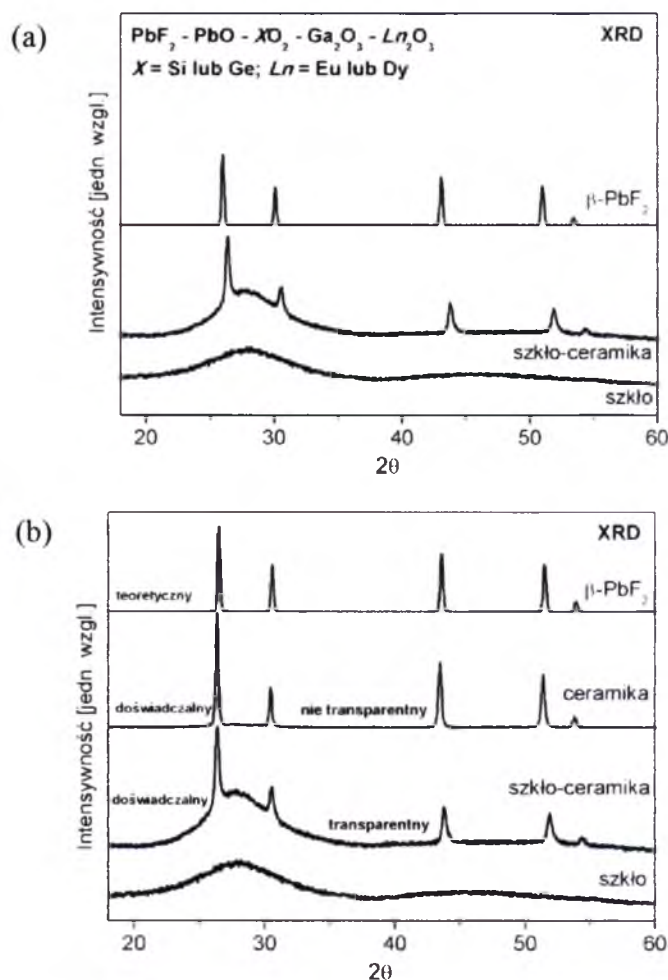


**Rys. 30.** Widma w podczerwieni oraz Ramana dla próbek szkieł tlenkowych i tlenkowo-halogenkowych.



Położenia tych pasm odpowiadają wartościom energii fononowej matrycy. W obydwu przypadkach na widmie Ramana i w podczerwieni obserwuje się przesunięcie pasma w stronę mniejszych częstości w kierunku  $O \rightarrow F$ .

Kontrolowana krystalizacja szkieł tlenkowo-fluorkowych ( $450^{\circ}\text{C}/5\div 15\text{h}$ ) opartych na bazie  $\text{PbF}_2\text{-PbO-XO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  ( $X = \text{Ge, Si; Ln} = \text{Eu, Dy}$ ) prowadzi do formowania nanokryształów fluorkowych  $\text{PbF}_2$  o strukturze regularnej. Rys. 31 przedstawia dyfraktogramy zarejestrowane dla szkieł przed i po wygrzewaniu.



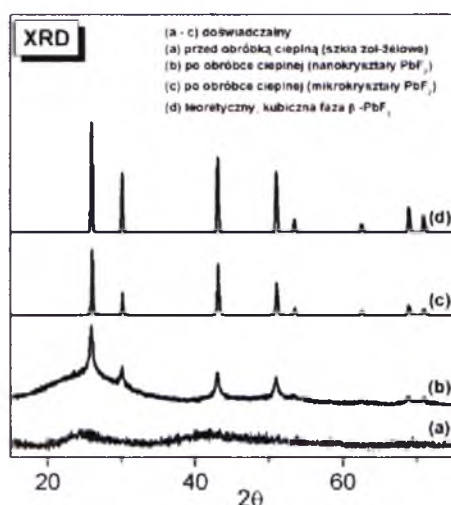
**Rys. 31.** Dyfraktogramy zarejestrowane dla próbek szkieł przed i po wygrzewaniu.

W wyniku obróbki cieplnej otrzymano transparentne materiały szkło-ceramika (a). Szczegółowa analiza wykazała obecność fazy krystalicznej  $\beta\text{-PbF}_2$ . Wielkość tych kryształów ( $\sim 25\text{ nm}$ ) oszacowano z równania Scherrer'a. Przy wygrzewaniu w wyższej temperaturze ( $600^{\circ}\text{C}/5\text{h}$ ) otrzymuje się nieprzezroczystą ceramikę z fazą  $\beta\text{-PbF}_2$  (b), ale w skali mikrometrycznej, dlatego bardzo ważne jest zachowanie ściśle kontrolowanych warunków zarówno czasu, jak i temperatury wygrzewania w celu otrzymania nanokryształów fluorkowych.

### 4.3.2 Charakterystyka fizykochemiczna szkieł otrzymanych metodą zol-żel

W celu weryfikacji szkieł krzemianowych otrzymanych niskotemperaturową metodą zol-żel (sprawdzenia ich struktury bliskiego zasięgu) użyto metod rentgenowskiej analizy fazowej (XRD) i spektroskopii w podczerwieni (FT-IR). Dyfraktogramy zarejestrowano dla szkieł przed i po wygrzewaniu.

Na rys. 32 przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie dla krzemianowych szkieł zol-żelowych przed i po wygrzewaniu. Badany układ przed obróbką cieplną był całkowicie amorficzny, czego potwierdzeniem jest brak jakichkolwiek wąskich linii dyfrakcyjnych pochodzących od fazy krystalicznej. Po procesie wygrzewania, który prowadzono w ściśle określonych warunkach czasu i temperatury otrzymano typowe linie dyfrakcyjne charakterystyczne dla fazy krystalicznej. W wyniku obróbki cieplnej na dyfraktogramie pojawiły się linie, które po analizie przypisano do fazy krystalicznej  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> o budowie regularnej.



**Rys. 32.** Dyfraktogramy dla szkieł zol-żelowych przed i po wygrzewaniu.

W zależności od procesu otrzymywania zarejestrowano linie o różnej szerokości połówkowej. Wielkości kryształów oszacowano z równania Scherrer'a, które przedstawia równanie 1.9.

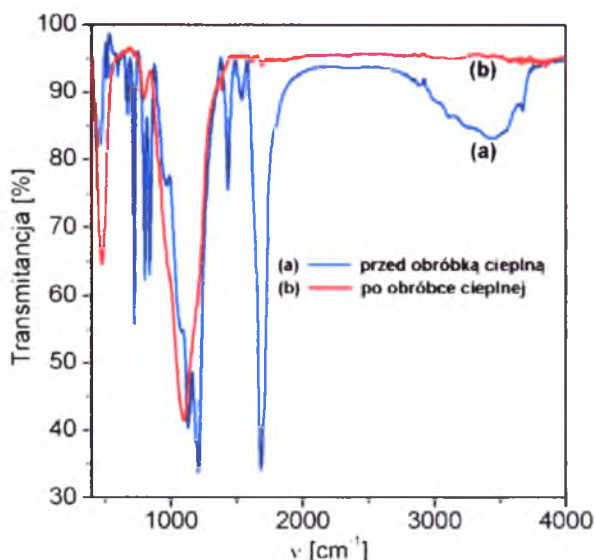
$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad 1.9$$

W podanym równaniu można wyróżnić następujące wielkości:  $D$  – rozmiar kryształu,  $\lambda$  – długość fali rentgenowskich,  $\theta$  – kąt ugięcia,  $\beta$  – szerokość połówkowa pików ugięcia,  $K$  to stała przypisana do instrumentu. Rozmiary kryształitów PbF<sub>2</sub> oszacowano z dyfraktogramu (b), biorąc do obliczeń najbardziej intensywną linię przy  $2\theta = 26^\circ$



i wynoszą one około 5 nm. W przypadku dyfraktogramu (c) wielkość kryształów  $\text{PbF}_2$  była większa niż 0.1  $\mu\text{m}$ , co oznacza obecność w układzie mikrokryształów.

Na rys. 33 przedstawiono widma FT-IR dla szkieł otrzymanych metodą zol-żel przed i po przeprowadzeniu obróbki cieplnej.



**Rys. 33.** Widmo FT-IR zarejestrowane dla szkieł przed i po procesie wygrzewania.

Bardzo intensywne pasma położone przy  $1400\text{ cm}^{-1}$  oraz znajdujące się przy niższych wartościach  $\nu$  są charakterystyczne dla materiałów krzemionkowych. Pasma w przedziale  $1200 \div 850\text{ cm}^{-1}$  odpowiada drganiom rozciągającym antysymetrycznym (Si-O-Si) w sieci krzemionki, a pasmo przy około  $800\text{ cm}^{-1}$  - drganiom rozciągającym (Si-O) w grupie krzemianowej. Przy około  $3400\text{ cm}^{-1}$  usytuowane jest maksimum szerokiego pasma odpowiedzialnego za drganie rozciągające (O-H) związanych grup hydroksylowych, wchodzących głównie w skład grup krzemianowych, a także pochodzących od rozpuszczalników, takich jak woda, czy etanol pozostałych w porach krzemionki. Pasma te jest praktycznie niewidoczne na widmie po procesie obróbki cieplnej. Przy około  $1680\text{ cm}^{-1}$  położone jest pasmo odpowiadające drganiom zginającym wody oraz drganiom rozciągającym grupy C=O w kwasie trójfluorooctowym. Pasma te również są nieobecne na widmie po procesie wygrzewania. W zakresie  $500 \div 400\text{ cm}^{-1}$  rozciąga się pasmo pochodzące od drgań Pb-F fluorków ołowiu. Pasma to jest zdecydowanie szersze i bardziej intensywne po obróbce cieplnej. Przyczyną tego jest obecność w układzie kryształów  $\text{PbF}_2$ .

#### 4.4 Trójwartościowe lantanowce jako sondy spektroskopowe stosowane w materiałach nieorganicznych otrzymanych wysokotemperaturową metodą topienia

Zgodnie z założeniami rozprawy, w tym rozdziale zostaną omówione właściwości spektroskopowe jonów  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$  w wybranych szklach i transparentnych układach szkło-ceramika.

Trójwartościowe jony europu i dysprozu w szklach nieorganicznych i transparentnych układach szklano-ceramicznych są stosowane jako sondy spektroskopowe [108], wskazujące stopień poszerzenia pasm i nieuporządkowania wokół domieszki optycznie aktywnej. Są wygodnym narzędziem w uzyskiwaniu informacji na temat lokalnej struktury (symetrii), najbliższego otoczenia aktywatora (lantanowca) oraz wiązań występujących między jonem lantanowca a jego najbliższym otoczeniem. W szczególności jony europu ze względu na swój nierozszczepiony stan podstawowy  $^7\text{F}_0$  są wykorzystywane jako sondy spektroskopowe wskazujące stopień poszerzenia linii spektralnych związanych z absorpcją i emisją światła. Ponadto, tak jak wspomniano wcześniej, są wygodnym narzędziem w określeniu lokalnego położenia (symetrii) aktywatora (jony lantanowców), oszacowaniu rodzaju występujących wiązań i stopnia oddziaływania między domieszką aktywną a najbliższym otoczeniem.

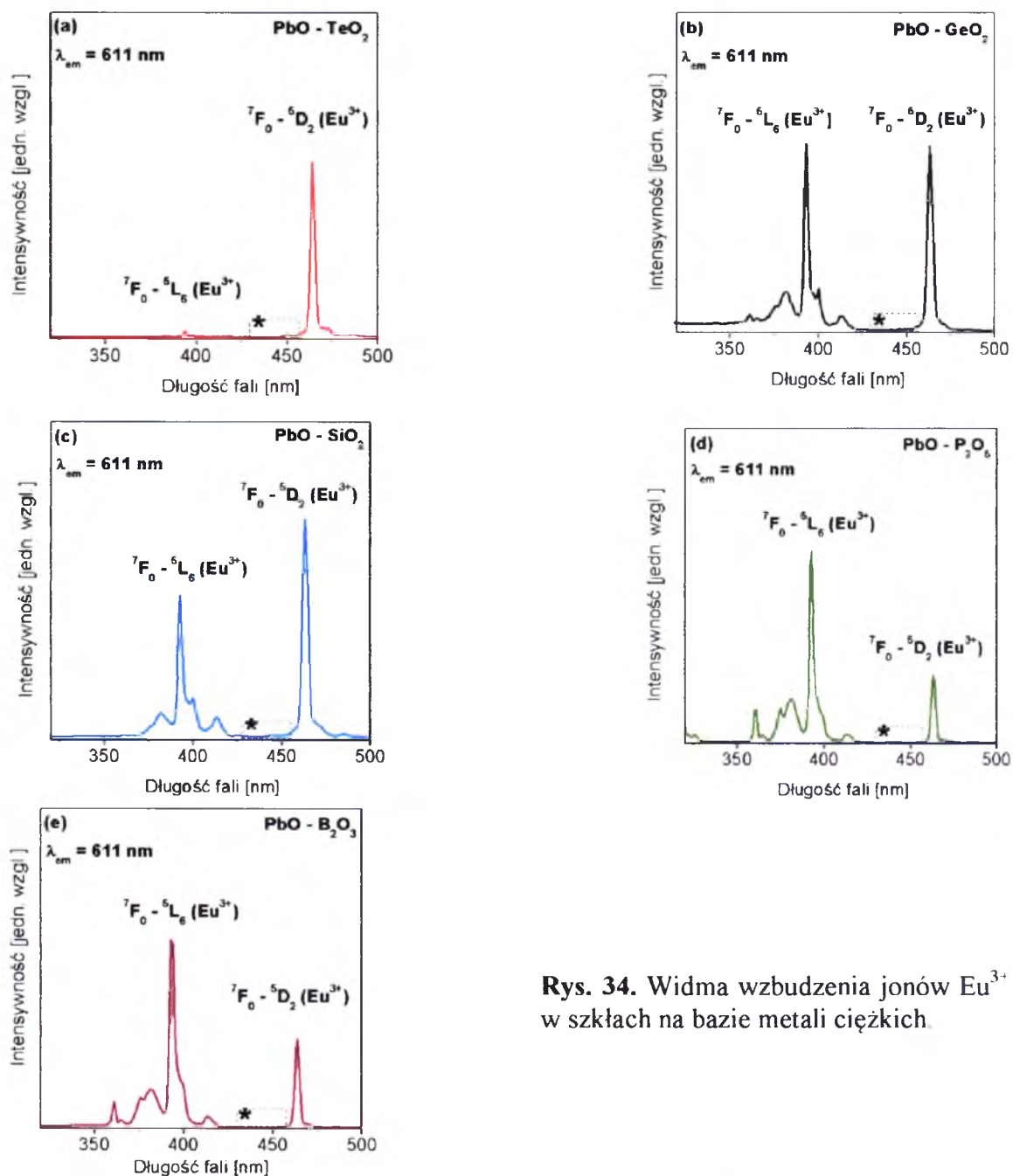
W rozdziale tym przedstawiono również wyniki badań dla trójwartościowych jonów terbu, które mogą pełnić rolę sondy spektroskopowej, podobnie jak jony europu czy dysprozu.

##### 4.4.1 Wpływ matrycy szklistej na właściwości spektroskopowe jonów lantanowców

Na luminescencję jonów lantanowców istotny wpływ wywiera matryca szklista. Nie bez znaczenia jest energia fononowa matrycy, czy też obecność metalu ciężkiego w szkłe. Przeprowadzono zatem szczegółową analizę spektroskopową jonów  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$  w szklach na bazie metali ciężkich. Zarejestrowano widma wzbudzenia i luminescencji oraz kinetykę zaniku luminescencji. Na ich podstawie wyznaczono szereg parametrów spektroskopowych, istotnych z punktu widzenia poznania lokalnej struktury i właściwości optycznych. Jako pierwsze zostaną omówione właściwości spektroskopowe jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w szklach na bazie metali ciężkich.

Zarejestrowano widma wzbudzenia monitorowane przy długości fali emisji 611 nm dla szkieł na bazie  $\text{PbO-XO}_2$  ( $\text{X} = \text{Te}, \text{Ge}, \text{Si}$ ),  $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$  oraz  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  aktywowanych pojedynczo jonami  $\text{Eu}^{3+}$ . W zakresie spektralnym  $350 \div 480$  nm zaobserwowano dwa

najbardziej intensywne pasma, które odpowiadają przejściom z poziomu podstawowego  ${}^7F_0$  do wyżej leżących stanów wzbudzonych  ${}^5D_2$  ( $\lambda = 450$  nm) i  ${}^5L_6$  ( $\lambda = 390$  nm). Można zauważyć, że relacja intensywności tych dwóch pasm zmienia się w zależności od użytej matrycy szklistej. Intensywność pasma  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  rośnie, natomiast pasma  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  maleje w kierunku  $\text{TeO}_2 \rightarrow \text{GeO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$ . Rys. 34 przedstawia widma wzbudzenia jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w szklach na bazie metali ciężkich, na których widać te zmiany.

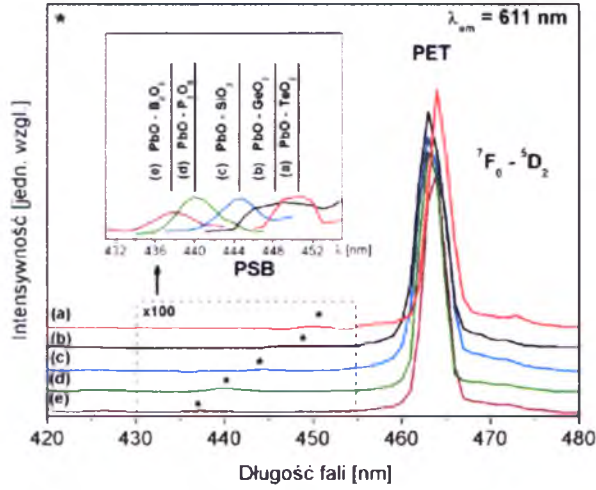


**Rys. 34.** Widma wzbudzenia jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w szklach na bazie metali ciężkich.

Szczególnie interesujący wydaje się być zakres spektralny  $420 \div 480$  nm. W tym zakresie spektralnym występują dwa bardzo przydatne pasma w ocenie drgań własnych (energii fononowej) badanej matrycy szklistej. Pierwsze pasmo jest związane z przejściem

${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  przy około 465 nm. Drugie istotne pasmo niewidoczne na rys. 34 leży w obszarze zaznaczonym (\*).

W celu dokonania analizy spektroskopowej obszar (\*) został powiększony. Widma wzbudzenia zarejestrowane w zakresie  $420 \div 480$  nm dla szkieł na bazie metali ciężkich aktywowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  przedstawia rys. 35.



**Rys. 35.** Widma wzbudzenia zarejestrowane w zakresie  $420 \div 480$  nm dla szkieł na bazie metali ciężkich aktywowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$ .

Z dostępnej literatury [109] wynika, że szybkość relaksacji wielofononowej  $W_p(T)$  zależy od sprzężenia elektron-fonon  $g$  i energii fononowej  $\hbar\omega$  zgodnie z poniższymi równaniami:

$$W_p(T) = W_0(0) \exp(-\alpha \Delta E) \quad 1.10$$

$$\alpha = [\ln(p/g) - 1] / \hbar\omega \quad 1.11$$

$$p = \Delta E / \hbar\omega \quad 1.12$$

gdzie  $p$  oznacza liczbę fononów,  $\Delta E$  - przerwę energetyczną między sąsiadującymi stanami energetycznymi,  $W_0(0)$  - prawdopodobieństwo przejścia ekstrapolowane do zerowej przerwy energetycznej, które jest niezależne od natury przejścia elektronowego lantanowca. Obydwa parametry,  $g$  oraz  $\hbar\omega$ , określono z pomiarów widm wzbudzenia (rys. 35), gdzie widoczne są dwa pasma. Pasma fononowe (PSB) oznaczone jako (\*) położone jest blisko pasma (PET) związanego z przejściem czysto elektronowym  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$ .

Sprzężenie elektron-fonon  $g$  jest stosunkiem intensywności przejścia PSB do PET zgodnie z poniższą relacją:

$$g = [\int I_{PSB} d\nu] / [\int I_{PET} d\nu] \quad 1.13$$

Energia fononowa  $\hbar\omega$  jest różnicą między położeniem pasma PSB i PET:

$$\hbar\omega = \nu_{PSB} - \nu_{PET} \quad 1.14$$

Wartości  $g$  oraz  $\hbar\omega$  wstawia się do równań 1.11 i 1.12, aby policzyć wartość szybkości relaksacji wielofononowej, którą często w literaturze podaje się jako  $W_p(T)/W_0(0)$  [114].

Do obliczeń  $W_p(T)/W_0(0)$  przyjęto wartości  $1750 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $2500 \text{ cm}^{-1}$  jako przerwy energetyczne między stanem  $^5D_1$  (i odpowiednio stanem  $^5D_2$ ) a stanem niżej leżącym jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . Wyniki obliczeń dla badanych szkieł przedstawiono w Tabeli 12.

**Tabela 12.** Szybkość relaksacji wielofononowej  $W_p(T)/W_0(0)$  w temperaturze pokojowej oraz sprzężenie elektron-fonon  $g$  w funkcji rodzaju matrycy szklistej.

Matryca szklana	Energia fononowa $[\text{cm}^{-1}]$ *	$g [x 10^{-3}]$	$W_p(T)/W_0(0)$	
			ze stanu $^5D_1$	ze stanu $^5D_2$
PbO-TeO <sub>2</sub>	670	13	$1,18 \cdot 10^{-5}$	$2,41 \cdot 10^{-8}$
PbO-GeO <sub>2</sub>	773	10	$4,24 \cdot 10^{-5}$	$1,79 \cdot 10^{-7}$
PbO-SiO <sub>2</sub>	947	14	$7,50 \cdot 10^{-4}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$
PbO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1117	24	$6,82 \cdot 10^{-3}$	$3,62 \cdot 10^{-4}$
PbO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1300	29	$2,19 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-3}$

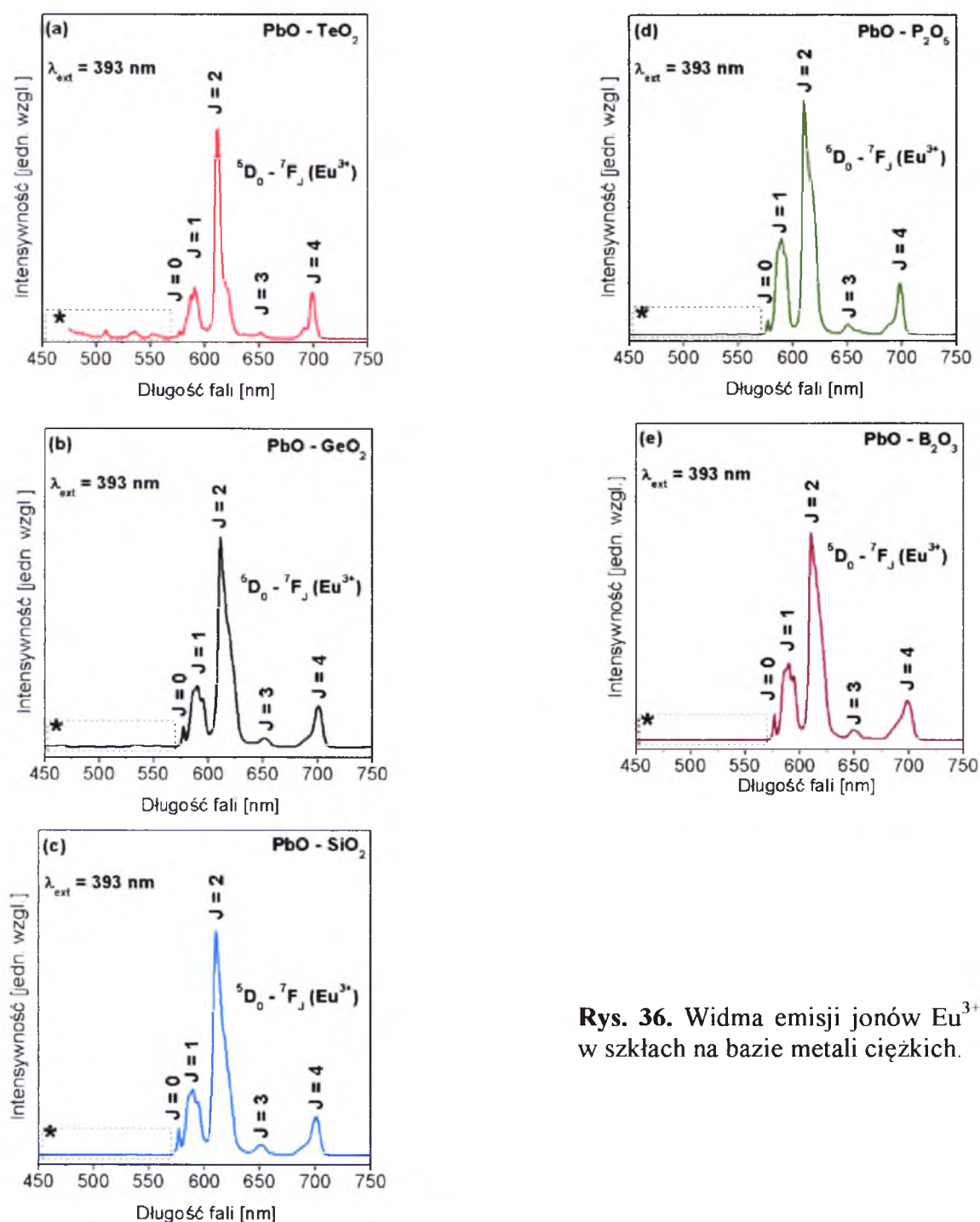
\*Energia fononowa jako różnica między położeniem pasma PSB i PET

Energia fononowa szkieł obliczona z położenia pasm PSB i PET na widmie wzbudzenia zmniejsza się w kierunku  $\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{GeO}_2 \rightarrow \text{TeO}_2$ , a uzyskane wartości dla badanych układów są w bardzo dobrej zgodności z pomiarami widm Ramana i danymi literaturowymi (Rozdział 4.3.1, strona 61). Sprzężenie elektron-fonon  $g$  rośnie ze wzrostem wartości energii fononowej. Większa wartość  $g$  uzyskana dla szkła na bazie PbO-TeO<sub>2</sub> wynika z obecności faz krystalicznych w tym układzie. Obliczenia jednoznacznie wskazują, że szybkość relaksacji wielofononowej  $W_p(T)/W_0(0)$  w temperaturze pokojowej rośnie wraz ze wzrostem sprzężenia elektron-fonon w kierunku od układu PbO-TeO<sub>2</sub> do układu PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Uzyskane wyniki są w dobrej zgodności z danymi literaturowymi. Sprzężenie elektron-fonon oraz szybkości relaksacji wielofononowej ze stanów  $^5D_1$  i  $^5D_2$  uzyskane dla układu PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> są zgodne z wartościami  $g$  ( $19,3 \div 29,4 \times 10^{-3}$ ) oraz  $W_p(T)/W_0(0)$  (ze stanu  $^5D_1$ :  $5,04 \div 9,73 \times 10^{-3}$ , ze stanu  $^5D_2$ :  $2,36 \div 6,03 \times 10^{-4}$ ) uzyskanymi dla podobnych tlenkowo-halogenkowych szkieł ołowiowo-fosforanowych aktywowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  [110].

Struktura poziomów energetycznych jonu  $\text{Eu}^{3+}$  w obszarze przezroczystości matrycy zawiera dwie grupy poziomów. Grupaiskoenergetyczna obejmuje multiplety  $^7F_J$  ( $J = 0-6$ ) termu podstawowego  $^7F$  o energiach nie przekraczających  $5500 \text{ cm}^{-1}$ , natomiast grupa

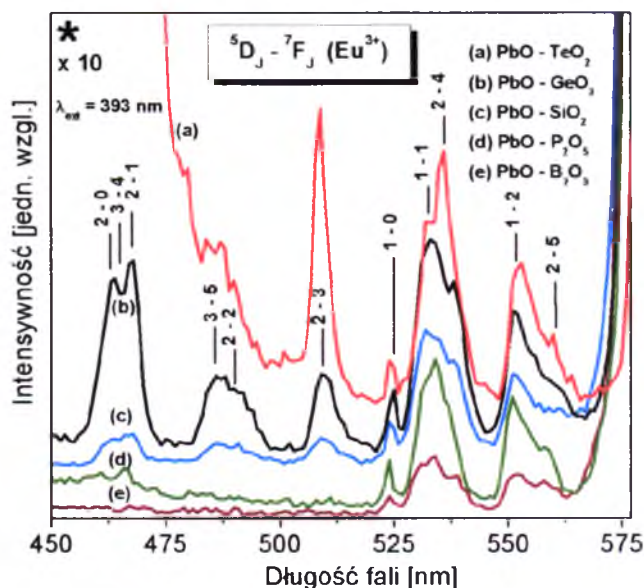


wysokoenergetyczna składa się z multipletów  $^5D_J$  ( $J = 0-3$ ) w zakresie między  $17000\text{ cm}^{-1}$  a  $25000\text{ cm}^{-1}$ . Wzbudzenie multipletu  $^5D_J$  powoduje przejścia do niżej leżących multipletów  $^7F_J$ . Przy względnie małym stężeniu  $\text{Eu}^{3+}$  (0,5 %mol), a tym samym braku oddziaływania aktywator-aktywator, widmo emisji zawiera jedynie linie odpowiadające przejściom z poziomu  $^5D_0$ . Rys. 36 przedstawia widma emisyjne szkieł na bazie metali ciężkich przy wzbudzeniu linią 393 nm (stan  $^5L_6$ ).



**Rys. 36.** Widma emisji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w szkiełach na bazie metali ciężkich.

Widoczne na widmach luminescencji pasma odpowiadają przejściom  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0-4$ ) jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . Wygaszenie linii związanych z przejściami z wyżej leżących stanów  $^5D_J$  jest wynikiem znacznego udziału emisji wielofononowej w relaksacji stanów wzbudzonych. Pasma związane z przejściami z wyżej leżących poziomów  $^5D_J$  ( $J = 1, 2, 3$ ) niż stan  $^5D_0$  powinno się obserwować w zakresie spektralnym oznaczonym (\*) na rys. 36. W celu dokładnej analizy widm luminescencji, obszar (\*) został odpowiednio powiększony. Rys. 37 przedstawia widma luminescencji w zakresie spektralnym  $450 \div 575$  nm, zarejestrowane dla jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w szklach na bazie metali ciężkich.



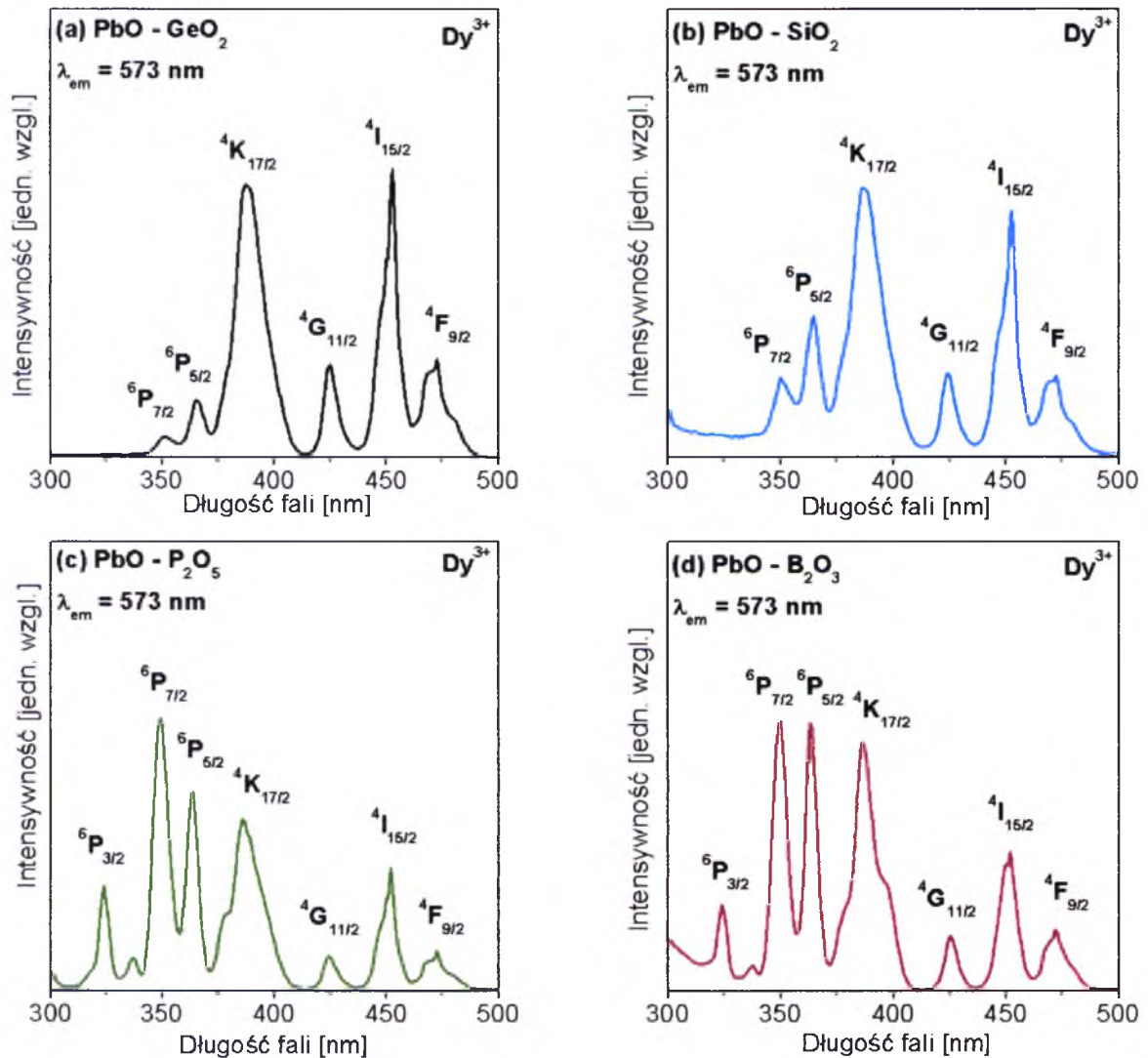
**Rys. 37.** Widma luminescencji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w szklach na bazie metali ciężkich zarejestrowane w zakresie spektralnym  $450 \div 575$  nm.

Widoczne na widmie luminescencji pasma odpowiadają przejściom z wyżej leżących stanów  $^5D_1$ ,  $^5D_2$  i  $^5D_3$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . Intensywność tych pasm rośnie wraz ze zmniejszeniem się energii fononowej, sprzężenia elektron-fonon i szybkości relaksacji wielofononowej w kierunku  $\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{GeO}_2 \rightarrow \text{TeO}_2$ . Zawężone pasma emisji widoczne dla układu  $\text{PbO}-\text{TeO}_2$  potwierdzają obecność faz krystalicznych.

Podobne zależności obserwuje się dla jonów  $\text{Dy}^{3+}$  w szklach na bazie metali ciężkich. Zarejestrowano widma wzbudzenia monitorowane przy długości fali emisji 573 nm dla szkieł na bazie  $\text{PbO}-\text{GeO}_2$ ,  $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$  i  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  aktywowanych pojedynczo jonami  $\text{Dy}^{3+}$ . W zakresie spektralnym  $300 \div 500$  nm zaobserwowano szereg pasm, które odpowiadają przejściom z poziomu podstawowego  $^6\text{H}_{15/2}$  do wyżej leżących stanów wzbudzonych  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{G}_{11/2}$ ,  $^4\text{K}_{17/2}$ ,  $^6\text{P}_{5/2}$ ,  $^6\text{P}_{7/2}$  i  $^6\text{P}_{3/2}$ . Relacje intensywności pasm zmieniają się w podobnym kierunku, jak w przypadku jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . Relacja intensywności



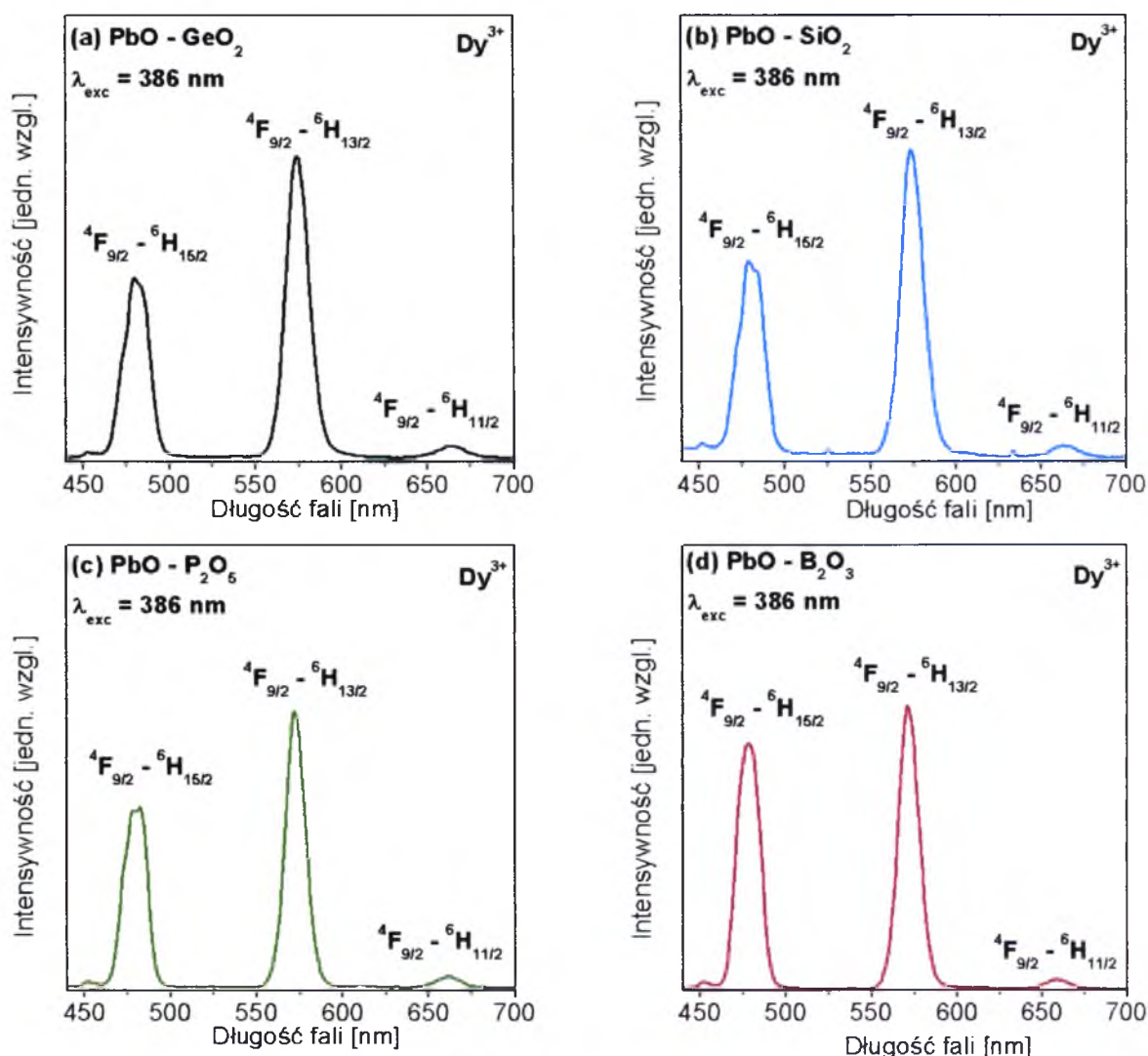
grupy pasm ( $^4K_{17/2}$ ,  $^6P_{5/2}$ ,  $^6P_{7/2}$ ,  $^6P_{3/2}$ ) leżących w zakresie krótszych długości fali do grupy pasm ( $^4F_{9/2}$ ,  $^4I_{15/2}$ ,  $^4G_{11/2}$ ) położonych w zakresie dłuższych fal zmienia się w zależności od użytej matrycy szklistej.



**Rys. 38.** Widma wzbudzenia jonów  $Dy^{3+}$  w szklach na bazie metali ciężkich.

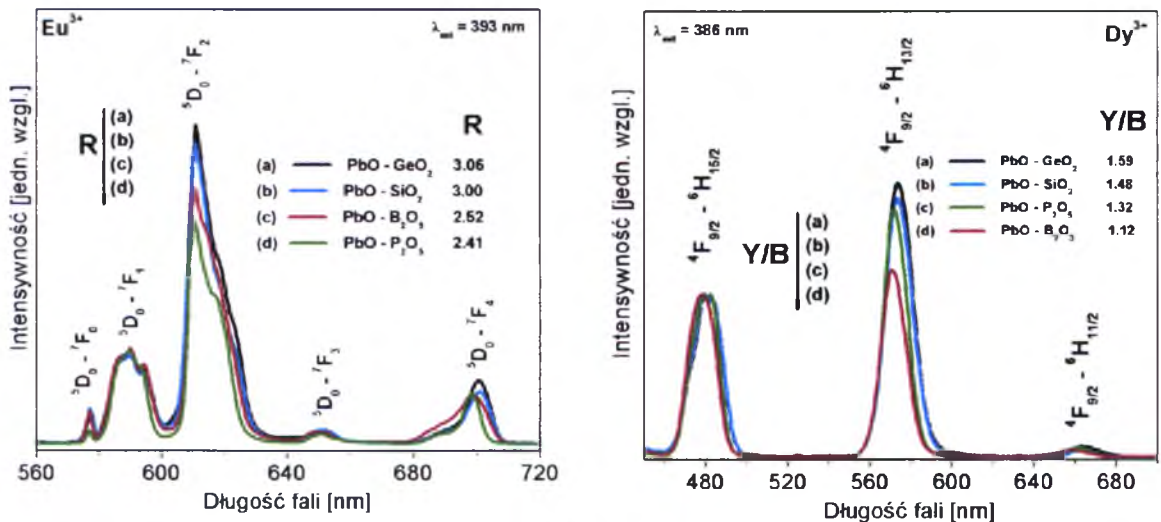
Intensywność pasm  $^4F_{9/2}$ ,  $^4I_{15/2}$ ,  $^4G_{11/2}$  maleje w stosunku do pasm leżących w zakresie krótszych fal w kierunku  $GeO_2 \rightarrow SiO_2 \rightarrow P_2O_5 \rightarrow B_2O_3$  (rys. 38).

Przy wzbudzeniu 386 nm (pasmo  $^4K_{17/2}$ ) obserwuje się trzy pasma emisyjne w zakresie niebieskim (480 nm), żółtym (573 nm) i czerwonym (662 nm), które odpowiadają przejściom  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{J2}$  ( $J = 15, 13, 11$ ) jonów  $Dy^{3+}$  (rys. 39).



**Rys. 39.** Widma luminescencji jonów  $\text{Dy}^{3+}$  w szklach na bazie metali ciężkich.

Porównując właściwości spektroskopowe trójwartościowych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$  w szklach na bazie metali ciężkich można doszukać się pewnych podobieństw. Analiza wzajemnych relacji intensywności pasm emisyjnych  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  i  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  oraz  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$  i  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  jonów  $\text{Dy}^{3+}$  pozwala określić stopień uporządkowania (symetrii) wokół aktywatora (lantanowca) oraz oszacować udział wiązań kowalencyjnych/jonowych występujących między lantanowcem a jego najbliższym otoczeniem. Rys. 40 przedstawia zależność wzajemnych relacji intensywności tych pasm od matrycy szklistej.



Rys. 40. Widma luminescencji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$  w funkcji rodzaju matrycy szklistej.

Przejście dipolowo-magnetyczne  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  słabo zależy od otoczenia krystalograficznego, dlatego stosunek intensywności przejścia dipolowo-elektrycznego  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (pasmo czerwone) do intensywności przejścia dipolowo-magnetycznego  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (pasmo pomarańczowe) znany jako współczynnik intensywności fluorescencji  $R$  (lub  $R/O$ ) jest miarą stopnia uporządkowania (symetrii) wokół jonów  $\text{Eu}^{3+}$  oraz miarą kowalencyjności wiązania między  $\text{Eu}^{3+}$  i otaczającym go ligandem. Współczynnik  $R$  zależy więc istotnie od rodzaju badanej matrycy szklistej. Ze wzrostem współczynnika  $R$  obserwuje się większy stopień nieuporządkowania (asymetrię) wokół lantanowca i kowalencyjności wiązań. Współczynnik intensywności fluorescencji  $R$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) pełni podobną rolę jak współczynnik intensywności luminescencji  $Y/B$  ( $\text{Dy}^{3+}$ ). Współczynnik  $Y/B$  jest zdefiniowany jako stosunek intensywności przejścia  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  (pasmo żółte) do intensywności przejścia  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$  (pasmo niebieskie). Ze wzrostem współczynnika  $Y/B$  rośnie stopień nieuporządkowania i udział wiązań kowalencyjnych między lantanowcem i otoczeniem. Z tego powodu, współczynnik  $Y/B$  również w sposób istotny zależy od matrycy szklistej. Obserwowane zmiany są bardziej widoczne dla jonów  $\text{Eu}^{3+}$  niż dla jonów  $\text{Dy}^{3+}$  i wynikają z natury tych przejść. Obydwa przejścia  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  i  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$  jonów  $\text{Dy}^{3+}$  są dipolowo-elektryczne, dlatego obserwowane zmiany są słabsze w przeciwieństwie do przejść (dipolowo-elektrycznego i dipolowo-magnetycznego) jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . Uzyskane wyniki dla badanych szkieł (rys. 40) potwierdzają powyższą hipotezę. Współczynniki  $R$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) i  $Y/B$  ( $\text{Dy}^{3+}$ ) maleją w kierunku  $\text{TeO}_2 \rightarrow \text{GeO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$ , co oznacza wzrost uporządkowania (symetrii) i jonowego charakteru wiązań między jonem lantanowca a jego otoczeniem (Tabela 13) oraz potwierdzają wcześniej uzyskane i opisane

wyniki badań. Ponadto pasma emisyjne jonów  $\text{Eu}^{3+}$  (oraz  $\text{Dy}^{3+}$ , które nie zostały pokazane na rys. 40) zarejestrowane dla szkła na bazie  $\text{PbO-TeO}_2$  są zawężone i dobrze rozdzielone, co świadczy o obecności faz krystalicznych, zidentyfikowanych przy pomocy rentgenowskiej analizy fazowej.

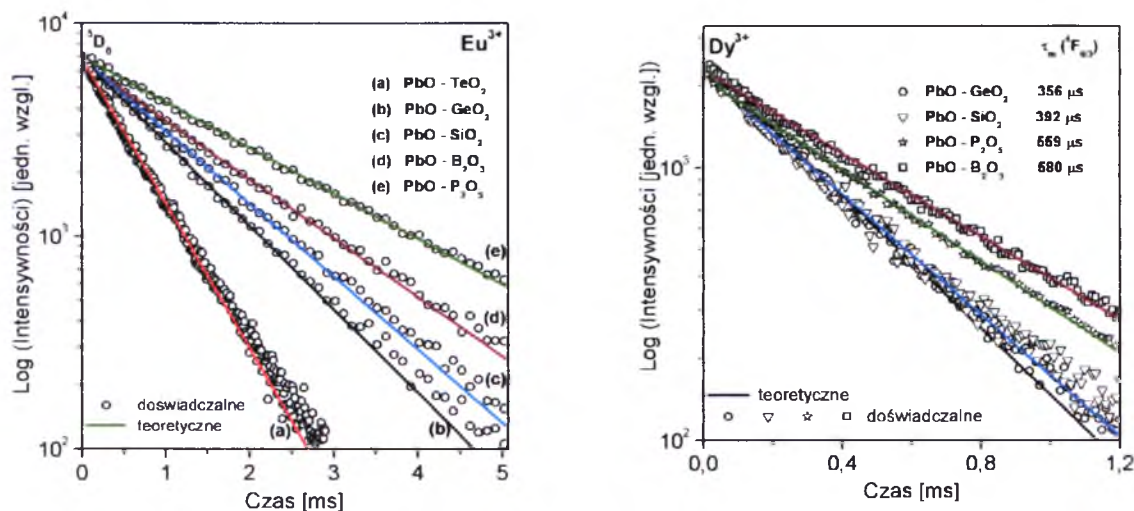
**Tabela 13.** Współczynniki  $R(\text{Eu}^{3+})$  i  $Y/B(\text{Dy}^{3+})$  w funkcji rodzaju matrycy szklistej.

Matryca szklista	Energia fononowa [cm <sup>-1</sup> ]	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ $R$	$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2} / ^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ $Y/B$
PbO-TeO <sub>2</sub>	670	3,17	1,70
PbO-GeO <sub>2</sub>	773	3,06	1,59
PbO-SiO <sub>2</sub>	947	3,00	1,48
PbO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1117	2,41	1,32
PbO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1300	2,52	1,12

Reasumując, obydwa współczynniki  $R(\text{Eu}^{3+})$  i  $Y/B(\text{Dy}^{3+})$  są więc obiektywną miarą kowalencyjności wiązania między jonem lantanowca i najbliższym otoczeniem. Z tego względu trójwartościowe jony  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$  znane są w literaturze jako sondy spektroskopowe [108], wskazujące stopień poszerzenia linii spektralnych związanych z absorpcją i emisją światła, jak wspomniano na początku tego rozdziału. Ponadto są wygodnym narzędziem w określeniu lokalnego położenia (symetrii) aktywatora (jony lantanowców), oszacowania rodzaju występujących wiązań i stopnia oddziaływania między domieszką aktywną a najbliższym otoczeniem.

Przeprowadzono analizę kinetyki zaniku luminescencji z poziomu  $^5\text{D}_0$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  oraz  $^4\text{F}_{9/2}$  jonów  $\text{Dy}^{3+}$  w szklach na bazie metali ciężkich, w których stężenie aktywatora wynosiło 0,5 %mol. Krzywe zaniku luminescencji miały charakter eksponencjalny ze względu na niskie stężenie aktywatora i brak procesów przekazywania energii wzbudzenia. Rys. 41 przedstawia krzywe zaniku luminescencji z poziomów wzbudzonych jonów lantanowców (europu i dysprozu) w szklach na bazie metali ciężkich. Udział wiązania kowalencyjnego oraz całkowite stężenie metali ciężkich w szklach wzrasta w kierunku  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{PbO-P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{PbO-SiO}_2 \rightarrow \text{PbO-GeO}_2 \rightarrow \text{PbO-TeO}_2$ , co powoduje zwiększenie udziału przejść promienistych. Tym samym czas życia poziomu wzbudzonego, zdefiniowany jako odwrotność prawdopodobieństwa przejść promienistych, powinien maleć ze wzrostem stężenia metalu ciężkiego w składzie szkła. Otrzymane wyniki potwierdzają tę hipotezę (Tabela 14).





Rys. 41. Krzywe zaniku luminescencji z poziomów wzbudzonych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$  w szklach na bazie metali ciężkich.

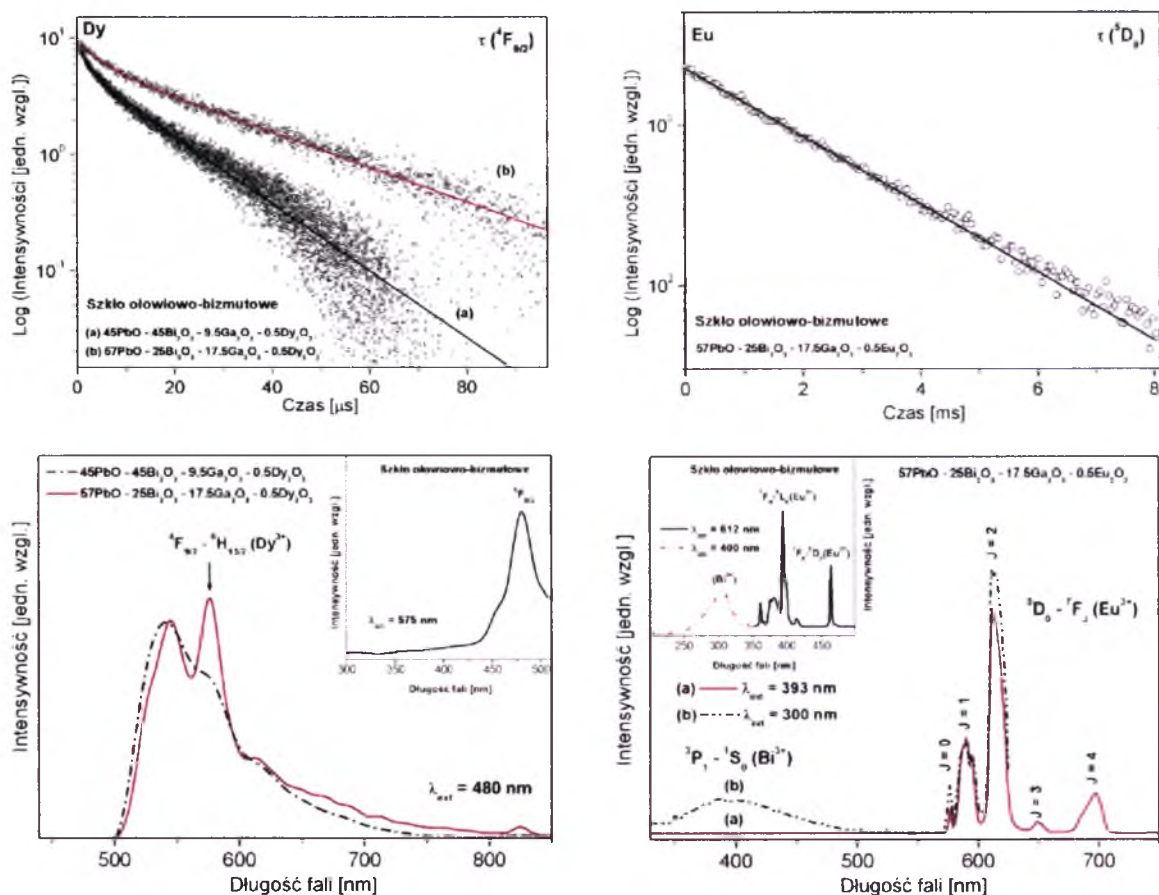
Czas życia poziomów wzbudzonych jonów lantanowców maleje w kierunku  $\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{GeO}_2 \rightarrow \text{TeO}_2$ . Wyjątkiem jest niespodziewanie długi czas życia poziomu  $^5\text{D}_0$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  zarejestrowany w szklach ołowiowo-fosforanowych. Krzywa zaniku luminescencji z poziomu  $^4\text{F}_{9/2}$  jonów  $\text{Dy}^{3+}$  w szklach na bazie  $\text{PbO-TeO}_2$  nie jest pokazana, ale została zarejestrowana z czasem życia wynoszącym 245  $\mu\text{s}$ , co jest zgodne z wynikami uzyskanymi dla podobnych układów ołowiowo-tellurowych domieszkowanych jonami  $\text{Dy}^{3+}$  [111].

Tabela 14. Czasy życia luminescencji  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$  w funkcji rodzaju matrycy szklistej.

Matryca szklista	Energia fononowa [cm <sup>-1</sup> ]	$\tau_m(^5\text{D}_0)$ [ms]	$\tau_m(^4\text{F}_{9/2})$ [μs]
PbO-TeO <sub>2</sub>	670	0,64	245
PbO-GeO <sub>2</sub>	773	1,11	356
PbO-SiO <sub>2</sub>	947	1,27	392
PbO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1117	2,02	559
PbO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1300	1,57	580

Całkowicie odmienne właściwości spektroskopowe wykazują jony  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$  w szklach na bazie  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$ . Rys. 42 przedstawia widma luminescencji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$  w szklach ołowiowo-bizmutowych oraz krzywe ich zaniku.

W szklach ołowiowo-bizmutowych domieszkowanych jonami  $\text{Dy}^{3+}$  zaobserwowano silne wygaszanie luminescencji lantanowca spowodowane niepromienistym transferem energii wzbudzenia od  $\text{Dy}^{3+}$  do  $\text{Bi}^{3+}$  [112]. Widoczne szerokie pasmo emisji z maksimum przy około 545 nm odpowiada przejściu jonów  $\text{Bi}^{3+}$ . Intensywność charakterystycznego pasma emisyjnego przy długości fali 575 nm, które odpowiada przejściu  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  jonów  $\text{Dy}^{3+}$  zmniejsza się ze zwiększeniem stężenia jonów bizmutu w składzie szkła.

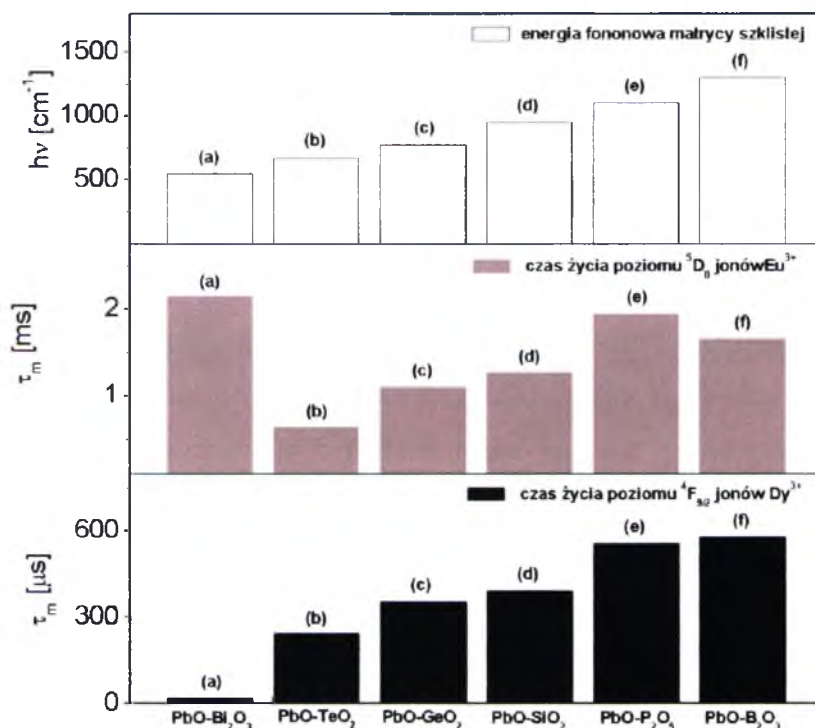


**Rys. 42.** Widma emisji  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$  w szklach na bazie  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$  oraz krzywe ich zaniku.

Czas życia luminescencji poziomu  $^4\text{F}_{9/2}$  wynosi odpowiednio 19  $\mu\text{s}$  i 38  $\mu\text{s}$  dla szkła zawierającego 45 %mol i 25 %mol tlenku bizmutu. Czasy życia są zdecydowanie mniejsze niż wartości uzyskane dla badanych układów szklistych na bazie  $\text{PbO-XO}_2$  ( $\text{X} = \text{Te}, \text{Ge}, \text{Si}$ ),  $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$  oraz  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ , co pokazano schematycznie na rys. 43.

W przeciwieństwie do jonów  $\text{Dy}^{3+}$ , układ ołowiowo-bizmutowy aktywowany europem wykazuje wzmocnienie czerwonej emisji związanej z przejściem  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . Zachowanie takie tłumaczy się obecnością procesu transferu energii wzbudzenia od jonów  $\text{Bi}^{3+}$  do  $\text{Eu}^{3+}$ . Na widmie wzbudzenia widoczne jest charakterystyczne pasmo bizmutu przy długości fali 300 nm. Przy wzbudzeniu poziomem  $^5\text{L}_6$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) linią 393 nm obserwuje się pasma luminescencyjne odpowiedzialne za przejścia  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 0 \div 4$ ) jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . Przy wzbudzeniu jonów  $\text{Bi}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{wzb}} = 300 \text{ nm}$ ) widoczne są wąskie linie emisyjne charakterystyczne dla przejść 4f-4f trójwartościowych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  oraz słabo-intensywne szerokie pasmo w zakresie niebieskim (przy około 400 nm) odpowiadające przejściu  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  jonów  $\text{Bi}^{3+}$ . Czas życia emisji poziomu  $^5\text{D}_0$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w układzie na bazie  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$  wynosi 2,05 ms i jest zdecydowanie większy od wartości uzyskanych dla wcześniej badanych szkieł opartych na pierwiastkach metali ciężkich (rys. 43). Intensywność

czerwonej emisji związanej z przejściem  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  jest większa przy wzbudzeniu linią 300 nm w pasmo  $\text{Bi}^{3+}$  niż linią 393 nm w stan  $^5L_6$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ), co świadczy o obecności procesu przekazywania energii wzbudzenia od  $\text{Bi}^{3+}$  do  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Rys. 43.** Zależność czasów życia stanów wzbudzonych  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$  od matrycy szklistej.

Analiza oddziaływania aktywator-aktywator wykorzystująca model Inokuti-Hirayama tłumaczy te rozbieżności. Intensywne wygaszanie luminescencji jonów  $\text{Dy}^{3+}$  świadczy o dużym udziale występowania procesu niepromienistego przekazywania energii wzbudzenia w badanej matrycy ołowiowo-bismutowej. Dlatego w dalszym etapie badań poddano ocenie wpływ oddziaływania typu aktywator-aktywator.

W oparciu o kinetykę zaniku luminescencji z poziomu  $^4F_{9/2}$  jonów dysprozu w szkle ołowiowo-bismutowym (rys. 42) w ramach modelu Inokuti-Hirayama wyznaczono parametry oddziaływania donor-akceptor i krytyczny promień oddziaływania korzystając z poniższych zależności:

$$I(t) = I_0 \exp \left[ -t/\tau_m - \alpha (t/\tau_m)^{3s} \right] \quad 1.15$$

gdzie:  $I(t)$  - intensywność luminescencji po wzbudzeniu impulsowym,  $\tau_m$  - czas życia donora w nieobecności akceptora,  $s = 6$  dla oddziaływania typu dipol - dipol.



Parametr  $\alpha$  określa się następującym wzorem:

$$\alpha = 4/3 \pi \Gamma(1-3/s) N_0 R_0^3 \quad 1.16$$

gdzie:  $\Gamma$  - funkcja gamma Eulera,  $N_0$  - stężenie akceptora,  $R_0$  - krytyczny promień oddziaływania zdefiniowany jako odległość donor - akceptor, dla której szybkość przekazania energii do akceptora jest równoważna prędkości zaniku luminescencji donora.

Parametr sprzężenia typu dipol-dipol określa się natomiast z zależności:

$$C_{D-A} = R_0^6 \tau_m^{-1} \quad 1.17$$

Parametr  $C_{D-A}$  i zmierzony czas życia emisji  $\tau_m$  służą do wyznaczenia prawdopodobieństwa transferu energii  $W_{D-A}$  z zależności:

$$W_{D-A} = C_{D-A} R_0^{-6} \quad 1.18$$

Parametry obliczone dla jonów  $Dy^{3+}$  w szklach na bazie  $PbO-Bi_2O_3$  o różnej zawartości bizmutu porównano z układem  $PbO-B_2O_3$ . Wyniki obliczeń przedstawiono w Tabeli 15.

**Tabela 15.** Parametry  $\alpha$ ,  $R_0$ ,  $C_{D-A}$  i  $W_{D-A}$  dla  $Dy^{3+}$  w szklach na bazie  $PbO-Y_2O_3$  (gdzie Y = Bi, B).

Matryca szklista*	(I) $PbO-B_2O_3$	(II) $PbO-Bi_2O_3$	(III) $PbO-Bi_2O_3$
d [g cm <sup>-3</sup> ]	5,15	8,40	7,60
$N_A$ [10 <sup>20</sup> ion cm <sup>-3</sup> ]	2,080	1,355	1,840
$\alpha$	0,07	0,9	0,9
$R_0$ [Å]	3,57	9,64	8,7
$C_{D-A}$ [10 <sup>-40</sup> cm <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> ]	0,036	422	114
$W_{D-A}$ [s <sup>-1</sup> ]	1725	52584	26290

\*Skład szkła [%mol]:

(I) 45PbO-45B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-9,5Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,5Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(II) 45PbO-45Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-9,5Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,5Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(III) 57PbO-25Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-17,5Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,5Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Analiza nieeksponencjalnych krzywych zaniku luminescencji poziomu  $^4F_{9/2}$  ( $Dy^{3+}$ ) w ramach modelu Inokuti-Hirayama na podstawie zależności (1.13-1.17) pozwoliła wyznaczyć parametr oddziaływania  $C_{D-A}$ , prawdopodobieństwo transferu energii  $W_{D-A}$  oraz krytyczny promień oddziaływania  $R_0$ . Z dopasowania krzywych zaniku emisji wynika, że parametr oddziaływania  $C_{D-A}$  i krytyczny promień oddziaływania  $R_0$  są większe dla szkieł na bazie  $PbO-Bi_2O_3$  niż wartości uzyskane dla szkieł ołowiowo-boranowych. Porównując wartości parametrów  $W_{D-A}$ , stwierdza się o wiele silniejsze wygaszanie emisji  $Dy^{3+}$

w szklach ołowiowo-bizmutowych niż ołowiowo-boranowych. Wygaszanie to jest większe w układzie o większej zawartości bizmutu.

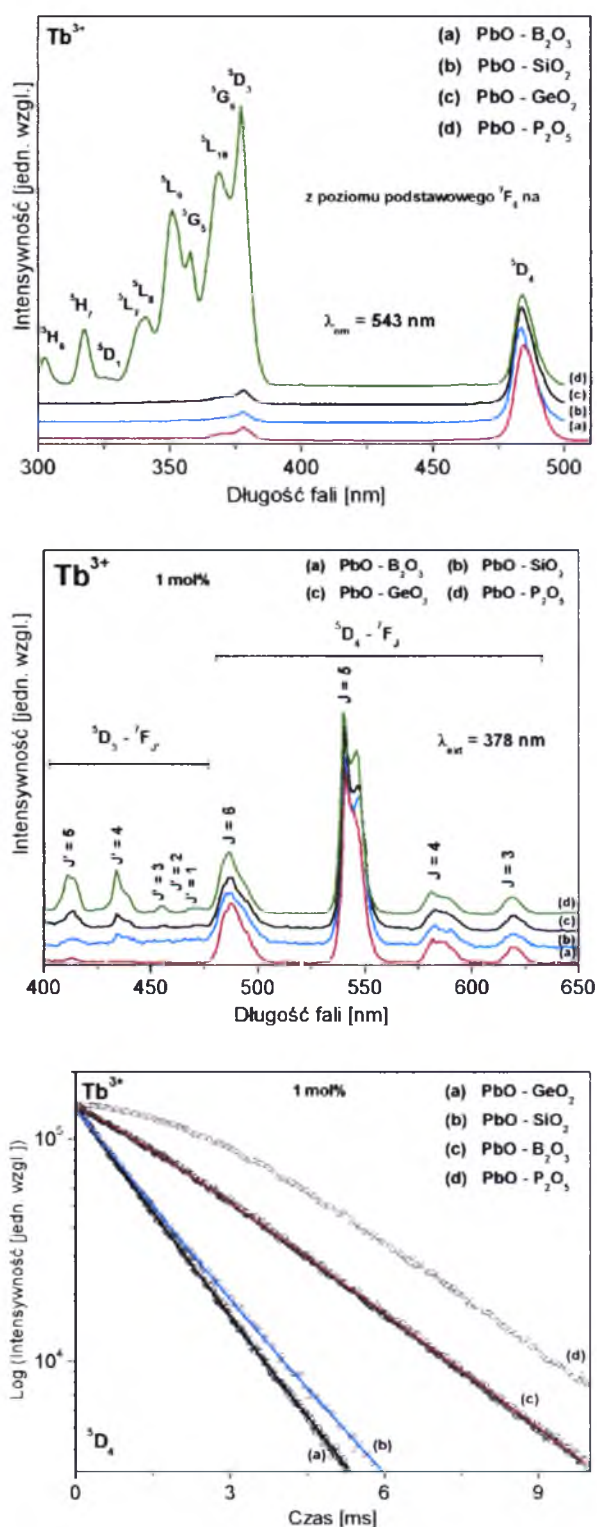
**Tabela 16.** Parametry  $\alpha$ ,  $R_0$ ,  $C_{D-A}$  i  $W_{D-A}$  dla  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$  w szkłe na bazie  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$ .

Matryca szklista*	$\text{Eu}^{3+}$	$\text{Dy}^{3+}$
$d [\text{g cm}^{-3}]$	7,60	7,60
$N_A [10^{20} \text{ ion cm}^{-3}]$	1,95	1,84
$\alpha$	0,02	0,9
$R_0 [\text{\AA}]$	2,4	8,7
$C_{D-A} [\text{cm}^6 \text{ s}^{-1}]$	$93 \times 10^{-45}$	$114 \times 10^{-40}$
$W_{D-A} [\text{s}^{-1}]$	488	26290

\*Skład szkła [%mol]:  $57\text{PbO-}25\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}17,5\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln = Eu lub Dy)

Całkowicie odmienne wyniki otrzymano z obliczeń parametrów oddziaływania dla  $\text{Eu}^{3+}$  w szkłe  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$  (Tabela 16). Parametr  $C_{D-A}$  dla jonów  $\text{Eu}^{3+}$  jest  $10^5$  większy od wartości uzyskanej dla jonów  $\text{Dy}^{3+}$ . Bardzo mała wartość parametru  $W_{D-A}$  świadczy o znikomym małym stopniu wygaszania luminescencji (praktycznie jego brak) jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . Obliczenia w oparciu o krzywe zaniku w pełni odzwierciedlają wyniki uzyskane z widm emisyjnych. Wyniki eksperymentalne i obliczenia w ramach modelu Inokuti-Hirayama potwierdzają obecność i kierunek ( $\text{Dy} \rightarrow \text{Bi}$  oraz  $\text{Bi} \rightarrow \text{Eu}$ ) transferu energii wzbudzenia w szklach ołowiowo-bizmutowych, którego nie zaobserwowano w pozostałych badanych układach na bazie metali ciężkich.

Przeprowadzone badania dla trójwartościowych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$  wykazały, że ich parametry spektroskopowe, to jest  $R$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ),  $Y/B$  ( $\text{Dy}^{3+}$ ) i czasy życia luminescencji zależą w znacznym stopniu od rodzaju matrycy szklistej i jej drgań własnych (energii fononowej) i zmieniają się w określonym kierunku. Kierunek tych zmian nie tylko zależy od matrycy szklistej, ale również od diagramów energetycznych jonów lantanowców, co potwierdzają badania przeprowadzone dla  $\text{Tb}^{3+}$  w szklach na bazie metali ciężkich. Rys. 44 przedstawia widma wzbudzenia, luminescencji i kinetyki ich zaniku zarejestrowane dla jonów  $\text{Tb}^{3+}$  w szklach na bazie metali ciężkich. Widma wzbudzenia były monitorowane przy długości fali emisji 543 nm. Dla szkieł na bazie  $\text{PbO-XO}_2$  ( $X = \text{Ge}, \text{Si}$ ) i  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  obserwuje się praktycznie dwa pasma odpowiadające przejściom z poziomu podstawowego  $^7\text{F}_6$  do poziomów wzbudzonych  $^5\text{D}_3$  (378 nm) i  $^5\text{D}_4$  (488 nm). Wyjątek stanowi układ  $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ , dla którego widoczne są liczne i intensywne przejścia z poziomu  $^7\text{F}_6$  do stanów wyżej leżących  $^5\text{H}_6$ ,  $^5\text{H}_7$ ,  $^5\text{D}_1$ ,  $^5\text{L}_7$ ,  $^5\text{L}_8$ ,  $^5\text{L}_9$ ,  $^5\text{G}_5$ ,  $^5\text{L}_{10}$ ,  $^5\text{G}_6$ ,  $^5\text{D}_3$  i  $^5\text{D}_4$ .



**Rys. 44.** Widma wzbudzenia, luminescencji i kinetyki ich zaniku zarejestrowane dla jonów  $Tb^{3+}$  w szklach na bazie metali ciężkich.

Wzbudzając poziom  $^5D_3$  obserwuje się cztery charakterystyczne pasma emisyjne, które odpowiadają przejściom  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 3-6$ ) jonów  $Tb^{3+}$ . Najbardziej intensywne jest pasmo położone przy 543 nm i związane z przejściem  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , dlatego materiały

domieszkowane jonami  $Tb^{3+}$  znane są jako zielone emitery światła. W zakresie krótszych fal położone są pasma emisyjne związane z przejściami z wyżej leżącego poziomu  $^5D_3$  i ich intensywność rośnie ze wzrostem udziału metalu ciężkiego w składzie szkła w kierunku  $B_2O_3 \rightarrow SiO_2 \rightarrow GeO_2$ . Wyjątek stanowi układ  $PbO-P_2O_5$ , który jest bardzo dobrze wzbudzany (pompowany) przez bardzo intensywne pasmo  $^5D_3$ . Porównując widma otrzymane dla badanych szkieł najbardziej interesujące są pasma charakteryzujące emisję promieniowania widzialnego przy przejściu z poziomu  $^5D_4$  na poziomy  $^7F_6$  oraz  $^7F_5$ . Stosunek intensywności tych dwóch pasm luminescencji może pozwolić na wyznaczenie współczynnika podobnego do współczynnika intensywności fluorescencji  $R(Eu^{3+})$  oraz współczynnika  $Y/B(Dy^{3+})$ . Jest to tak zwany współczynnik  $G/B$ , czyli współczynnik intensywności luminescencji zielonej do niebieskiej. Współczynnik  $G/B$  może wykazywać podobne cechy do  $R$  oraz  $Y/B$ , a więc opisywać asymetrię lokalnego otoczenia wokół domieszki optycznie aktywnej oraz charakter wiązania (kowalencyjność/jonowość) pomiędzy kationem  $Tb^{3+}$  i anionem  $O^{2-}$ . Zatem podobnie jak w przypadku europu i dysprozu jony terbu mogą być stosowane jako sonda spektroskopowa [113].

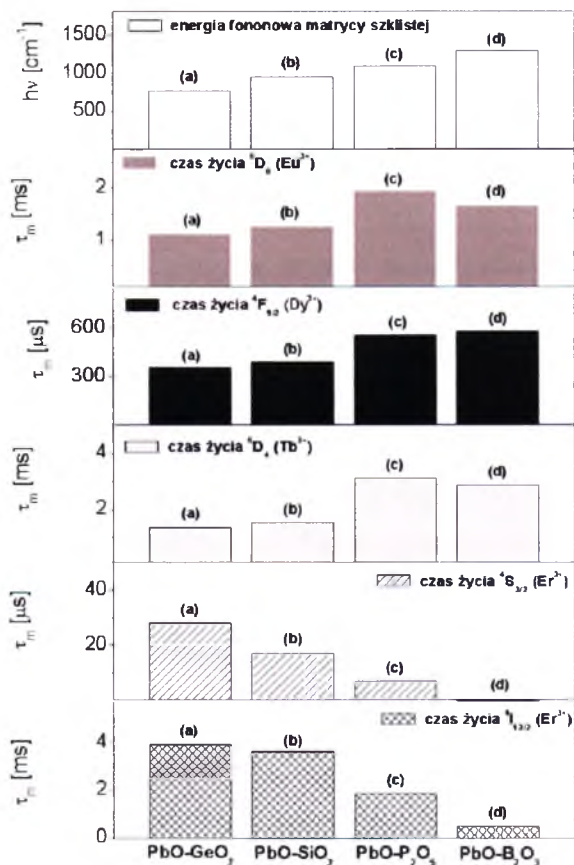
Zarejestrowane krzywe zaniku luminescencji z poziomu  $^5D_4$   $Tb^{3+}$  mają charakter eksponencjalny z wyjątkiem układu  $PbO-P_2O_5$ , dla którego obserwuje się najpierw charakterystyczny dla układu fosforanowego wzrost, a później zanik luminescencji [114]. Podobnie jak dla jonów  $Eu^{3+}$  i  $Dy^{3+}$ , czasy życia poziomu  $^5D_4$  jonów  $Tb^{3+}$  zmniejszają się, a parametr  $G/B$  rośnie ze wzrostem udziału metalu ciężkiego w składzie szkła w kierunku  $B_2O_3 \rightarrow SiO_2 \rightarrow GeO_2$ . Wyjątkiem jest bardzo dobrze wzbudzany układ  $PbO-P_2O_5$ , o czym wspomniano wcześniej przy omawianiu widm wzbudzenia. Tabela 17 przedstawia czasy życia poziomu  $^5D_4$  jonów  $Tb^{3+}$  oraz wartości współczynnika  $G/B$  w funkcji rodzaju matrycy szklistej.

**Tabela 17.** Czasy życia luminescencji jonów  $Tb^{3+}$  oraz wartości współczynnika  $G/B$  w funkcji rodzaju matrycy szklistej.

Matryca szklista	Energia fononowa [cm <sup>-1</sup> ]	$\tau_m(^5D_4)$ [ms]	$G/B$
PbO-GeO <sub>2</sub>	773	1,34	3,34
PbO-SiO <sub>2</sub>	947	1,52	2,93
PbO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1117	3,10	3,09
PbO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1300	2,85	2,65

Reasumując, wartości czasów życia emisji lantanowców zależą od rodzaju matrycy szklistej oraz wzajemnego położenia stanów wzbudzonych na diagramie energetycznym. W przypadku gdy obserwuje się dużą przerwę energetyczną między stanem, z którego

zachodzi emisja, a następnym niżej leżącym poziomem lantanowca, wówczas dominujący wpływ ma relaksacja promienista. Prawdopodobieństwo przejścia promienistego rośnie ze wzrostem udziału metalu ciężkiego w składzie szkła. Wówczas czas życia luminescencji, jako odwrotność prawdopodobieństwa przejścia promienistego, maleje w kierunku  $B_2O_3 \rightarrow P_2O_5 \rightarrow SiO_2 \rightarrow GeO_2$ . Ma to miejsce w przypadku jonów  $Eu^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  i  $Tb^{3+}$ , gdzie przerwy energetyczne  $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$  ( $Eu^{3+}$ ),  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6F_{1/2}$  ( $Dy^{3+}$ ) i  $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$  ( $Tb^{3+}$ ) są bardzo duże w przeciwieństwie na przykład do jonów  $Er^{3+}$  (rys. 45).



Rys. 45. Zależność czasów życia stanów wzbudzonych jonów  $Ln^{3+}$  w funkcji matrycy szklistej.

#### 4.4.2 Wpływ wzajemnej relacji składników szkła i modyfikatora – fluorku ołowiu na właściwości spektroskopowe jonów lantanowców

Przeprowadzono badania wpływu wzajemnych relacji wagowych składników szkła na właściwości spektroskopowe jonów lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych. Wybór matrycy ołowiowo-boranowej spośród pozostałych badanych układów omówionych w rozdziale 4.4.1 jest spowodowany możliwością formowania obszarów szkieletowoczących w szerokim zakresie stosunków wagowych PbO do  $B_2O_3$ . Właściwości

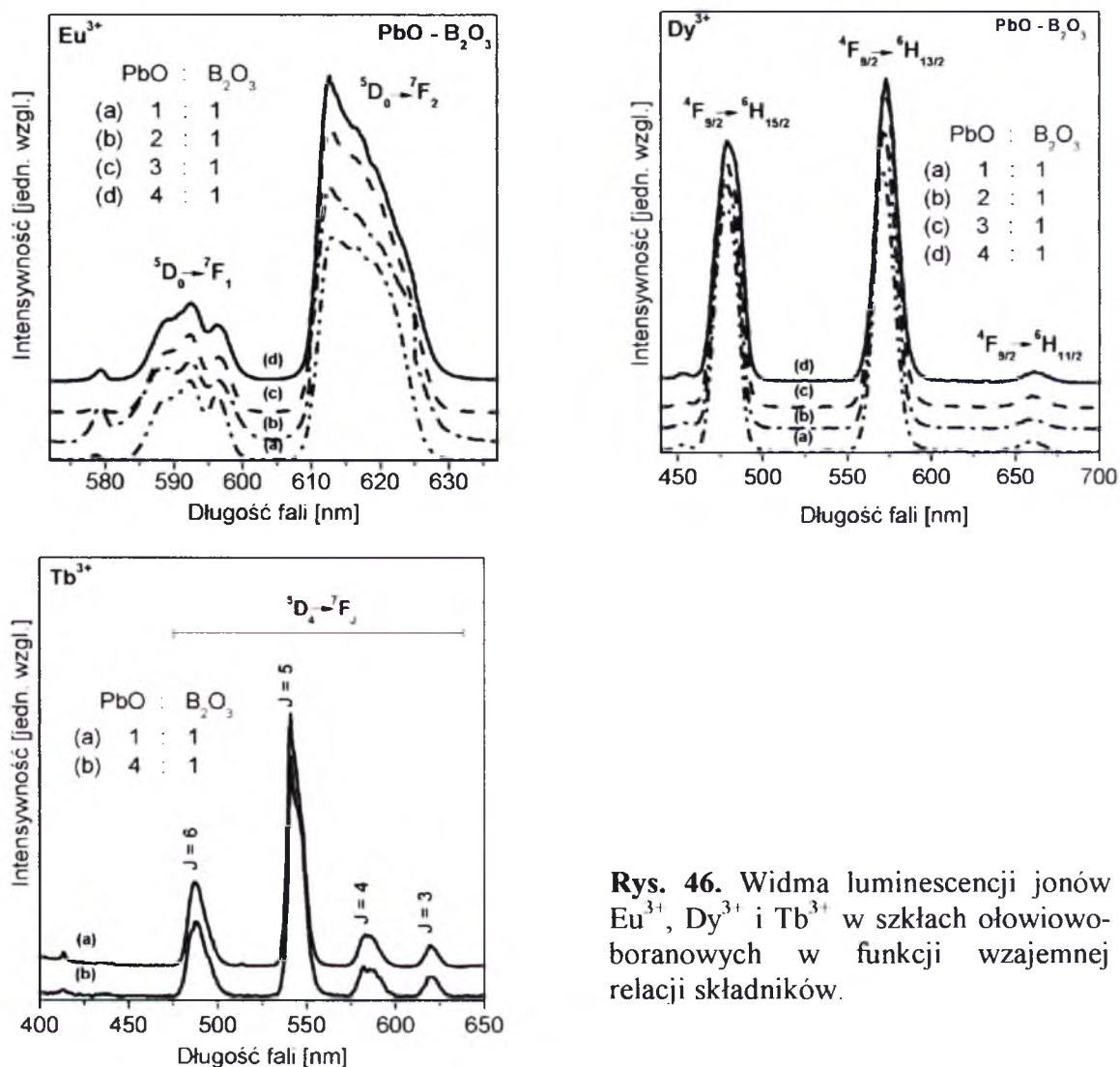


spektroskopowe jonów  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$  zostały zbadane w zależności od wzajemnej relacji dwóch głównych składników matrycy szklistej. Stosunek masowy tlenku ołowiu do tlenku boru zmieniano w zakresie od 1:1 do 4:1. Na rys. 46 przedstawiono widma emisyjne omawianych jonów lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych. W zależności od zastosowanej domieszki optycznie czynnej, widma rejestrowano wzbudzając falą o długości 393 nm ( $\text{Eu}^{3+}$ ), 386 nm ( $\text{Dy}^{3+}$ ) oraz 378 nm ( $\text{Tb}^{3+}$ ).

W układach domieszkowanych jonami europu na widmie emisyjnym (rys. 46) zarejestrowano dwa charakterystyczne pasma związane z przejściami  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (615 nm) i  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (593 nm). Przejścia te są związane odpowiednio z emisją czerwoną i pomarańczową przez wzbudzone jony europu. Jak już wspomniano w przeglądzie literaturowym, stosunek intensywności przejścia  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do przejścia  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  nazywany jest współczynnikiem  $R$  (lub  $O/R$ ) i informuje o lokalnej symetrii oraz o kowalencyjności pomiędzy jonem lantanowca a jego najbliższym otoczeniem. Wzrost wartości parametru  $R$  informuje o wzrastającej asymetrii i większym udziale kowalencyjności. Obliczony współczynnik intensywności  $R$  dla badanych szkieł ołowiowo-boranowych zmienia się wraz ze zmianą wzajemnych stosunków składników w matrycy szklistej i wzrasta od 2,95 dla szkieł, w których stosunek tlenku ołowiu do tlenku boru wynosi 1:1, do 4,65 dla szkieł, w których zawartość tlenku ołowiu jest czterokrotnie wyższa niż tlenku boru. Wzrost wartości współczynnika  $R$  wskazuje, że wraz ze wzrostem udziału tlenku ołowiu w matrycy szklistej następuje wzrost asymetrii oraz wzrasta udział wiązań kowalencyjnych pomiędzy jonem lantanowca i jego najbliższym otoczeniem, które w tym przypadku stanowią jony tlenu.

Podobną zależność zaobserwowano dla jonów dysprozu w badanych układach. Jony te pełnią również rolę sond spektroskopowych, interesujące więc było zaobserwowanie zmian emisyjnych tego lantanowca w zależności od składu matrycy szklistej. Na widmach luminescencji jonów  $\text{Dy}^{3+}$  (rys. 46), niezależnie od składu matrycy szklistej zarejestrowano trzy charakterystyczne pasma związane z przejściami  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  oraz  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$  jonów dysprozu, dzięki którym obserwujemy emisję niebieską, żółtą i czerwoną. Stosunek intensywności emisji żółtej do niebieskiej, zwany również parametrem  $Y/B$  wyznacza się stosując równanie 1.7 (Rozdział 2.3, strona 31). Wartość tego parametru w badanych układach zmienia się od 1,12 do 1,19 wraz ze wzrostem zawartości  $\text{PbO}$  w matrycy szklistej, co wskazuje na wzrost asymetrii wokół jonu lantanowca oraz zwiększenie charakteru kowalencyjnego pomiędzy jonami  $\text{Dy}^{3+}$ , a jego najbliższym otoczeniem. Zmiany te zachowują podobny kierunek, jak to miało miejsce

w układach aktywowanych jonami europu, jednak są zdecydowanie bardziej subtelne. Fakt ten można wytłumaczyć charakterem przejść  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  i  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  – oba z wymienionych przejść mają charakter dipolowo-elektryczny. To sprawia, że ich wzajemne relacje intensywności nie zmieniają się tak bardzo widocznie jak to ma miejsce w przypadku obu przejść dipolowo-elektrycznego ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) i dipolowo-magnetycznego ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ) jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . Trend tych zmian jest jednak zachowany.



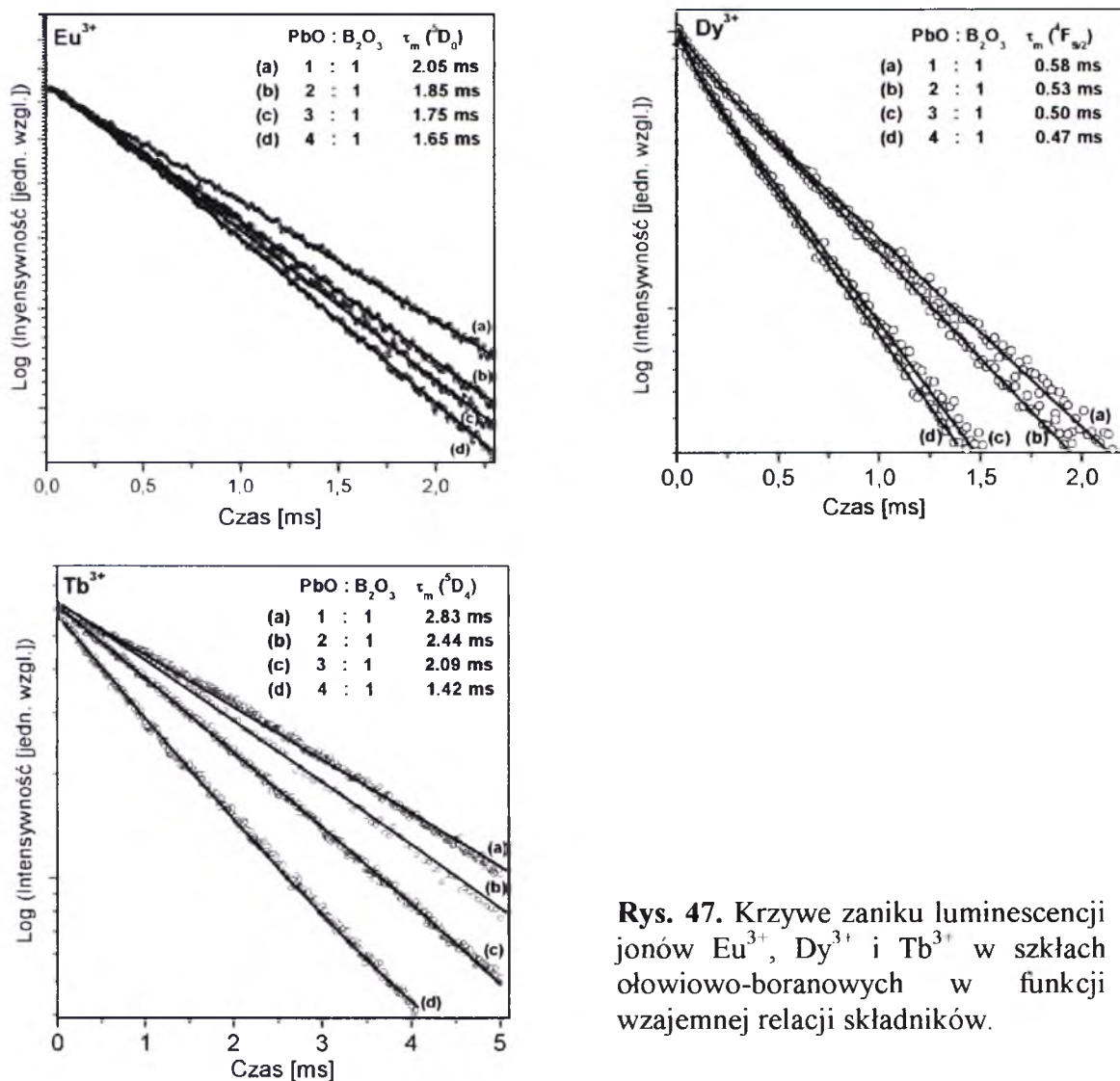
**Rys. 46.** Widma luminescencji jonów  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$  w szklach ołowiowo-boranowych w funkcji wzajemnej relacji składników.

Na widmach luminescencji zarejestrowanych dla szkieł ołowiowo-boranowych domieszkowanych jonami terbu pojawiają się cztery charakterystyczne pasma związane z przejściami z poziomu  ${}^5D_4$  na niżej leżące poziomy  ${}^7F_J$  ( $J = 3-6$ ) (rys. 46). Niezależnie od wzajemnych stosunków składników matrycy szklistej, główne pasmo emisji związane z przejściem  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  jest pasmem o największej intensywności. Co więcej, zaobserwowano również, że wraz ze zmianą udziału tlenku ołowiu do tlenku boru w matrycy szklistej zmienia się intensywność pasm związanych z emisją zieloną



( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ) oraz niebieską ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ). Stosunek intensywności emisji przejścia  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  do przejścia  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  można zdefiniować jako współczynnik intensywności zielono-niebieskiej (współczynnik  $G/B$ ). Wartość tego współczynnika wzrasta od 2,25 przy stosunku  $PbO:B_2O_3$  równym 1:1 do 2,40 przy stosunku  $PbO:B_2O_3$  równym 4:1. Podobnie jak dla jonów  $Eu^{3+}$  i  $Dy^{3+}$ , współczynnik  $G/B$  ( $Tb^{3+}$ ) wzrasta ze wzrostem udziału tlenku metalu ciężkiego ( $PbO$ ) w składzie szkła. Porównując otrzymane wyniki dla jonów lantanowców w szklach ołowiowo-boranowych o zmieniającej się relacji głównych składników  $PbO$  i  $B_2O_3$  można jednoznacznie stwierdzić, że jony  $Tb^{3+}$ , podobnie jak jony  $Eu^{3+}$  i  $Dy^{3+}$ , mogą pełnić rolę sondy spektroskopowej.

Zbadano kinetykę zaniku luminescencji z poziomów wzbudzonych:  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$ ,  $^4F_{9/2}$  jonów  $Dy^{3+}$ , oraz  $^5D_4$  jonów  $Tb^{3+}$  w funkcji stężenia metalu ciężkiego w matrycy szklistej (rys. 47).

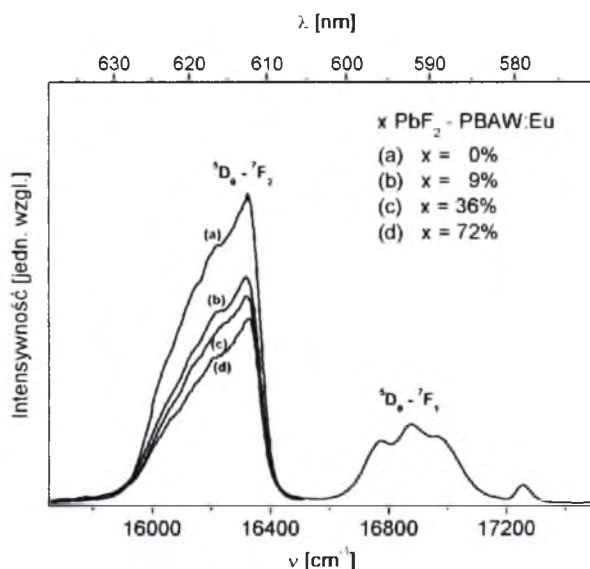


**Rys. 47.** Krzywe zaniku luminescencji jonów  $Eu^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  i  $Tb^{3+}$  w szklach ołowiowo-boranowych w funkcji wzajemnej relacji składników.

Wraz ze wzrostem udziału tlenku metalu ciężkiego w matrycy wzrasta prawdopodobieństwo udziału przejść promienistych. W przypadku dużych przerw energetycznych między stanem wzbudzonym a niżej leżącym stanem lantanowca (ma to miejsce w przypadku jonów  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$ ) i tym samym zdecydowanie mniejszego udziału przejść niepromienistych, można założyć, że czas życia poziomu wzbudzonego to odwrotność prawdopodobieństwa przejść promienistych. Ma to miejsce wówczas, kiedy relaksacja promienista jest dominującym procesem. W związku z tym czas życia poziomu wzbudzonego zmniejsza się ze wzrostem udziału tlenku ołowiu w matrycy szklistej. W przeprowadzonych badaniach zaobserwowano taką zależność. W każdym z badanych układów zauważono spadek wartości czasów życia poziomów wzbudzonych badanych jonów lantanowców w miarę zwiększania się udziału tlenku ołowiu w matrycy szklistej.

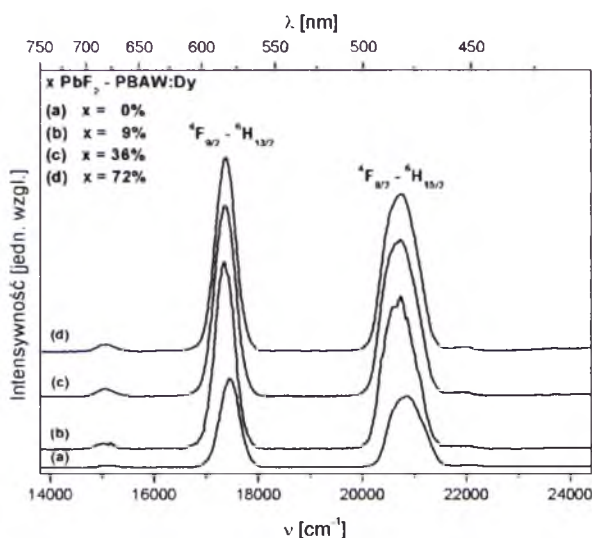
Wprowadzenie jonów halogenkowych do matrycy tlenkowej wpływa znacząco na zmiany lokalnego otoczenia wokół jonów aktywatora. Konsekwencją spektroskopową jest znaczna redukcja wiązań kowalencyjnych i symetrii położenia jonów aktywatora. Intensywność emisji związanej z przejściami  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) oraz  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  ( $\text{Dy}^{3+}$ ) maleje w obecności halogenku ołowiu  $\text{PbF}_2$  w składzie szkła.

W związku z tym, w dalszej części tego podrozdziału omówiony zostanie wpływ modyfikatora – fluorku ołowiu na widma emisyjne wybranych jonów lantanowców oraz ich właściwości spektroskopowe. Na rys. 48 przedstawiono widma emisji mieszanych szkieł tlenkowo-fluorkowych pojedynczo domieszkowanych jonami europu w funkcji stężenia modyfikatora fluorkowego  $\text{PbF}_2$ .



**Rys. 48.** Widma emisji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w mieszanych szkiełach tlenkowo-fluorkowych w funkcji stężenia modyfikatora fluorkowego.

Ograniczono się do dwóch pasm emisyjnych związanych z przejściem  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (emisja czerwona) i  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (emisja pomarańczowa). Jak wiadomo z wcześniejszej analizy, przejście  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  jest przejściem dipolowo-elektrycznym, które silnie zależy od otoczenia jonów europu. Przejście to również znane jest w literaturze jako przejście „nadczułe”. Z kolei przejście  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  jest przejściem dipolowo-magnetycznym, które słabo zależy od otoczenia wokół jonów aktywatora. W porównaniu do przejścia  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , intensywność przejścia  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  maleje ze wzrostem udziału modyfikatora fluorkowego  $PbF_2$  w składzie szkła. Tą samą zależność zaobserwowano dla jonów  $Dy^{3+}$  w mieszanych szklach tlenkowo-fluorkowych (rys. 49).

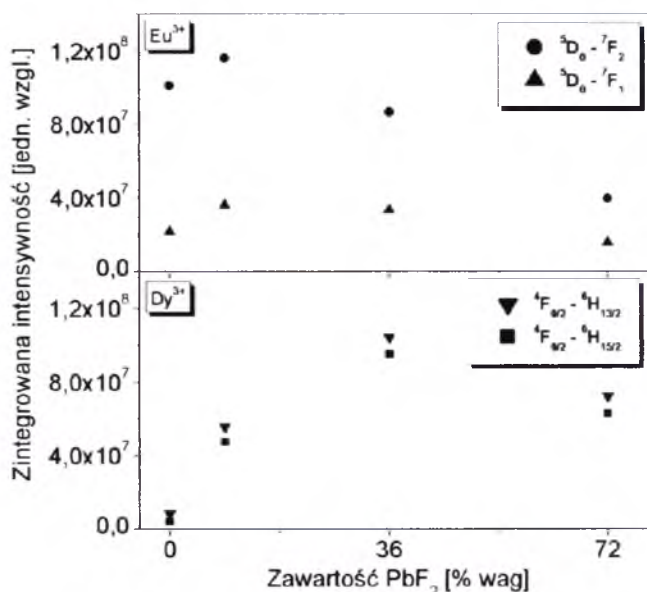


**Rys. 49.** Widma emisji jonów  $Dy^{3+}$  w mieszanych szklach tlenkowo-fluorkowych w funkcji stężenia modyfikatora fluorkowego.

W porównaniu do przejścia  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  (pasmo niebieskie), intensywność pasma żółtego związanego z przejściem  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$  jonów  $Dy^{3+}$  maleje ze wzrostem stężenia modyfikatora fluorkowego  $PbF_2$ .

Na podstawie zarejestrowanych widm luminescencji wyznaczono intensywność luminescencji każdego z przejść w funkcji stężenia  $PbF_2$ . Zależność intensywności luminescencji głównych przejść  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  oraz  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  jonów europu, a także  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$  i  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$  jonów dysprozu w zależności od stężenia fluorku ołowiu została przedstawiona na rys. 50. Zauważono ciekawą zależność pomiędzy stężeniem modyfikatora fluorkowego  $PbF_2$ , a intensywnością luminescencji lantanowców. Dla obu układów, aktywowanych zarówno jonami  $Eu^{3+}$  jak i  $Dy^{3+}$ , następowało najpierw wzmocnienie, a następnie wygaszanie luminescencji wraz ze wzrostem stężenia  $PbF_2$ . W zależności od rodzaju lantanowca, najwyższe wartości intensywności emisji zaobserwowano dla układów aktywowanych jonami europu przy stężeniu 9%  $PbF_2$  oraz

przy stężeniu 36%  $\text{PbF}_2$  dla układów aktywowanych jonami dysprozu. Przy wyższych stężeniach modyfikatora, zaobserwowano wygaszanie luminescencji.



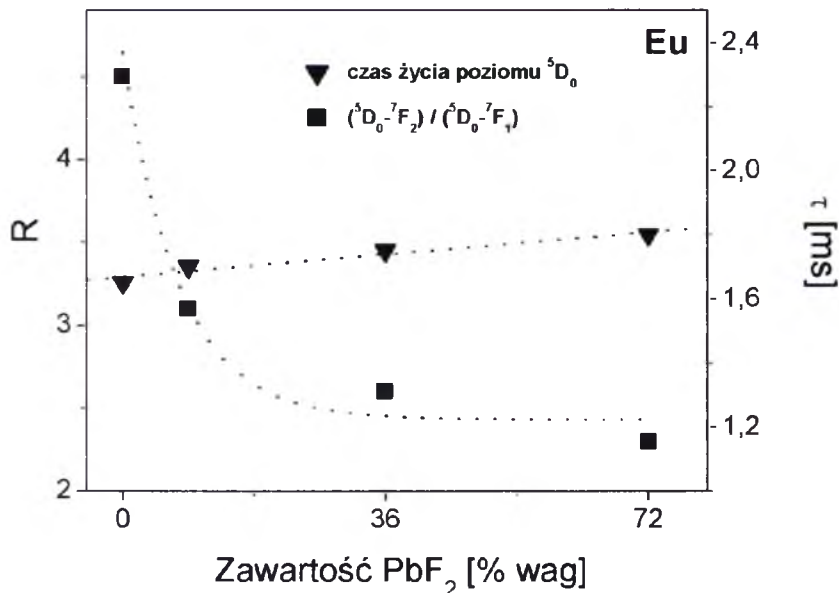
**Rys. 50.** Wykres zależności zintegrowanej intensywności luminescencji przejść  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  i  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  oraz  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  i  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$  jonów  $\text{Dy}^{3+}$  w funkcji stężenia  $\text{PbF}_2$ .

Jak wiadomo z literatury, wygaszanie luminescencji charakterystyczne jest dla układów zawierające wysokie stężenie jonów lantanowców. W takim przypadku, stężeniowe wygaszanie luminescencji jest wynikiem oddziaływań aktywator-aktywator. W przedstawianych powyżej układach, zastosowano niewielkie stężenie jonów  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}$ ), które jest równe 1% wagowemu dla każdego z omawianych układów. Niska zawartość aktywatora wskazuje na to, że za wygaszanie lub wzmacnianie luminescencji odpowiedzialny jest w tym przypadku modyfikator ( $\text{PbF}_2$ ). Jak wiadomo z literatury [115, 116], w mieszanych szklach tlenkowo-fluorkowych (na bazie  $30\text{PbO}-70\text{PbF}_2$ ) mogą tworzyć się pary i klastery. Tworzenie się takich par, czy też klastery w szklach zawierających duże stężenie fluorku ołowiu, może być przyczyną wygaszania luminescencji jonów lantanowców.

Na podstawie intensywności luminescencji każdego z przejść obliczono współczynniki intensywności luminescencji  $R$  (jonów  $\text{Eu}^{3+}$ ) oraz  $Y/B$  (jonów  $\text{Dy}^{3+}$ ). Współczynniki te opisują stopień asymetrii wokół jonów lantanowca oraz są miarą kowalencyjności/jonowości wiązania między lantanowcem a najbliższym otoczeniem. Obydwa współczynniki krytycznie zależą od obecności halogenku ołowiu w matrycy szklistej. W omawianym układzie, wraz ze wzrostem stężenia  $\text{PbF}_2$  w matrycy szklistej

następuje zmniejszanie się wartości współczynników  $R$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) i  $Y/B$  ( $\text{Dy}^{3+}$ ). Zmiany te są spowodowane bardziej jonowym charakterem wiązań między aktywatorem  $\text{Ln}^{3+}$  (gdzie  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}$ ) i anionami  $\text{O}^{2-}/\text{F}^{-1}$  oraz są one zdecydowanie większe dla współczynnika  $R$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) niż  $Y/B$  ( $\text{Dy}^{3+}$ ).

Na rys. 51 i 52 przedstawiono wybrane parametry spektroskopowe, takie jak zmierzone czasy życia zaniku luminescencji z poziomów wzbudzonych  $^5\text{D}_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) i  $^4\text{F}_{9/2}$  ( $\text{Dy}^{3+}$ ) oraz współczynniki intensywności luminescencji  $R$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) niż  $Y/B$  ( $\text{Dy}^{3+}$ ).

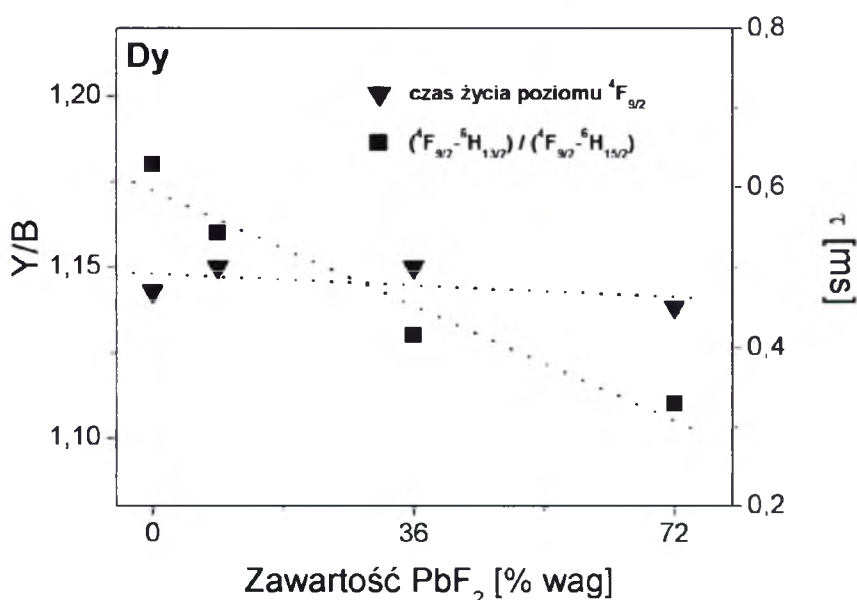


**Rys. 51.** Zależność pomiędzy czasem życia luminescencji, współczynnikiem intensywności  $R$  oraz stężeniem modyfikatora.

Z przeprowadzonych rozważań wynika, że zmierzone czasy życia zaniku luminescencji z poziomów wzbudzonych jonów lantanowców w niewielkim stopniu zależą od stężenia  $\text{PbF}_2$  w matrycy szklistej. Zmiany są znacznie bardziej widoczne dla jonów  $\text{Eu}^{3+}$  niż dla jonów  $\text{Dy}^{3+}$ . Całkowicie odmienną sytuację obserwuje się dla tych samych mieszanych szkieł ołowiowo-boranowych, ale aktywowanych jonami  $\text{Er}^{3+}$ . Mierzony czas życia poziomu  $^4\text{I}_{13/2}$  jonów  $\text{Er}^{3+}$  wzrasta dwukrotnie od 0,4 ms do 0,82 ms, gdy  $\text{PbO}$  zastępowany jest całkowicie przez  $\text{PbF}_2$  [117]. Mimo braku znaczących zmian w zmierzonych czasach życia poziomów wzbudzonych, zmiany strukturalne w najbliższym otoczeniu jonów lantanowca stwierdzające obecność modyfikatora fluorkowego zachodzą, o czym świadczą wartości współczynników  $R$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) i  $Y/B$  ( $\text{Dy}^{3+}$ ) w funkcji stężenia  $\text{PbF}_2$ . Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują, że wzrost stężenia fluorku ołowiu obniża wartość współczynnika  $R$  z 4,65 dla układów nie zawierających  $\text{PbF}_2$  do 2,3 dla układów zawierających 72% wag  $\text{PbF}_2$ . Otrzymaną zależność można wytłumaczyć zmianami strukturalnymi zachodzącymi w matrycy szklistej. Fluorek ołowiu, który częściowo lub



całkowicie zastępuje w matrycy szklistej tlenek ołowiu posiada bardziej jonowy charakter. W konsekwencji, najbliższe otoczenie trójwartościowego europu zmienia się z kowalencyjnego na bardziej jonowe. W przypadku szkieł aktywowanych jonami dysprozu obserwuje się spadek współczynnika  $Y/B$  z 1,18 (dla układów nie zawierających fluorku ołowiu) do 1,11 (dla układów zawierających 72 %wag  $PbF_2$ ). Wyniki te pokazują wyraźnie, że zmiany w otoczeniu jonów aktywatora są bardziej widoczne dla jonów europu niż dla jonów dysprozu przy zastosowaniu tej metody spektroskopowej. Różnice te można wyjaśnić odmienną naturą przejść, które są brane pod uwagę w wyznaczaniu parametrów  $R$  i  $Y/B$ , o czym wspomniano już wcześniej.



Rys. 52. Zależność pomiędzy czasem życia luminescencji, współczynnikiem intensywności  $Y/B$  oraz stężeniem modyfikatora.

Reasumując, wprowadzenie modyfikatora fluorku ołowiu do badanych szkieł zmieniło bezpośrednie otoczenie wokół jonów  $Ln^{3+}$  i spowodowało zmianę (redukcję) współczynników intensywności luminescencji  $R$  ( $Eu^{3+}$ ) i  $Y/B$  ( $Dy^{3+}$ ) oraz wydłużenie czasów życia emisji. Domieszki europu i dysprozu są więc pomocnym narzędziem do stwierdzenia obecności jonów halogenkowych w szklach przy pomocy spektroskopii optycznej.

Ponadto badania wykazały, że intensywność luminescencji jonów europu i dysprozu wzrasta w próbkach szkieł zawierających niskie stężenie modyfikatora fluorkowego. W próbkach o wysokiej zawartości  $PbF_2$  obserwuje się wygaszanie luminescencji, co może być przyczyną tworzenia się par lub klasterów. Potwierdzają to również badania przeprowadzone przez innych autorów dla jonów  $Tb^{3+}$  w tlenkowo-fluorkowych szklach ołowiowo-boranowych [80]. Badania spektroskopowe przeprowadzono dla ośmiu próbek



szkieł  $x\text{PbF}_2-(89-x)\text{B}_2\text{O}_3-10\text{Al}_2\text{O}_3-1\text{Tb}_2\text{O}_3$ , w których stężenie modyfikatora fluorkowego zmieniało się od 8 do 36% mol. Próbkę szkła zawierającą niewielką ilość modyfikatora fluorkowego (8 %mol  $\text{PbF}_2$ ) wykazywała najbardziej intensywną emisję zieloną związaną z przejściem  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  jonów  $\text{Tb}^{3+}$  oraz maksymalne wartości czasu życia poziomu wzbudzonego i wydajności kwantowej.

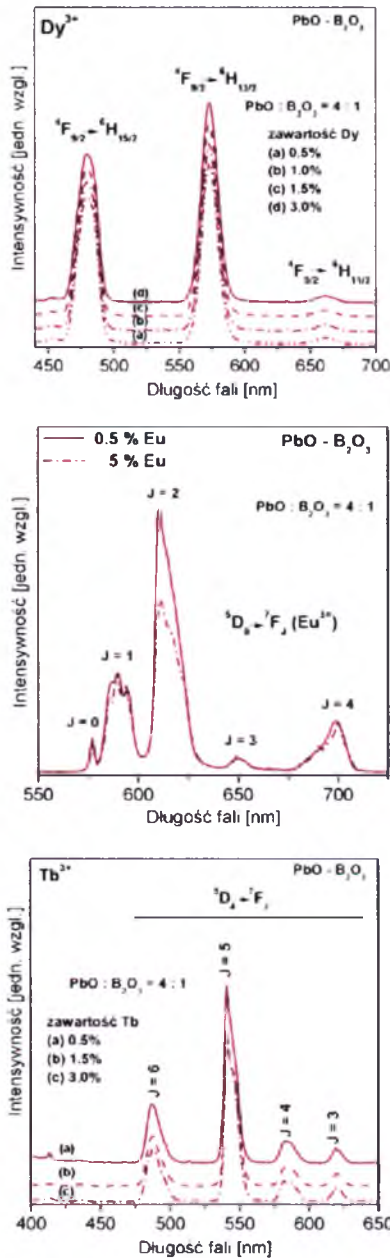
#### 4.4.3 Wpływ stężenia aktywatora na właściwości spektroskopowe jonów lantanowców

Na właściwości spektroskopowe jonów lantanowców w materiałach nieorganicznych wpływa również stężenie aktywatora. W celu zarejestrowania wpływu aktywatora zbadano widma luminescencji jonów europu, dysprozu i terbu oraz kinetykę ich zaniku w wieloskładnikowych szklach ołowiowo-boranowych w funkcji stężenia aktywatora. Do badań spektroskopowych wybrano matrycę ołowiowo-boranową, w której stosunek tlenku metalu ciężkiego ( $\text{PbO}$ ) do tlenku boru wynosi 4:1. Wyboru dokonano po analizie wpływu wzajemnej relacji składników matrycy szklistej na właściwości spektroskopowe trójwartościowych jonów lantanowców, która została przedstawiona w podrozdziale 4.4.2. Rys. 53 przedstawia widma luminescencji jonów europu, dysprozu i terbu w funkcji stężenia aktywatora. Na widmach zarejestrowano charakterystyczne pasma emisyjne, związane z dobrze znanymi przejściami 4f-4f elektronowymi jonów lantanowców. We wcześniejszej części pracy dotyczącej wybranych jonów lantanowców w układach ołowiowo-boranowych (rozdział 4.4.2, strona 87) omówiono dokładnie charakterystykę luminescencji.

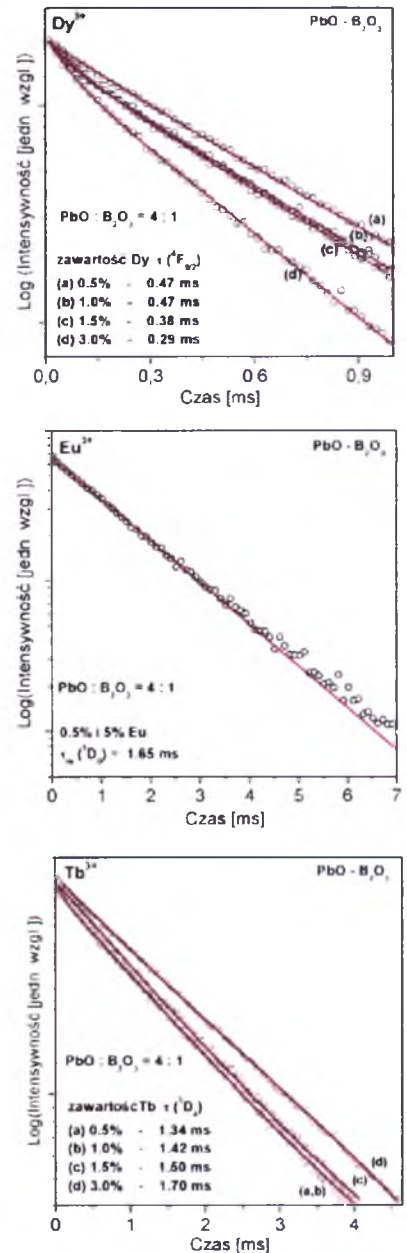
W układach aktywowanych jonami  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tb}$ ) o różnych stężeniach zaobserwowano ciekawe zjawisko, pojawiające się w trakcie badań kinetyki zaniku luminescencji. Na rys. 54 przedstawiono krzywe zaniku z poziomów wzbudzonych  $^4\text{F}_{9/2}$  jonów  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $^5\text{D}_0$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  oraz  $^5\text{D}_4$  jonów  $\text{Tb}^{3+}$  w badanych układach.

Jak wiadomo z literatury, badania przeprowadzone dla jonów  $\text{Er}^{3+}$  [118] i  $\text{Nd}^{3+}$  [119] w szklach ołowiowo-boranowych wykazały, że wraz ze wzrostem stężenia aktywatora obserwuje się skrócenie czasów życia poziomów wzbudzonych lantanowców. Zjawisko to w dużym stopniu zależy od stężenia aktywatora. Najczęściej zachodzi ono gdy stężenie aktywatora wzrasta do 3 lub 5%, w zależności od zastosowanego jonu ziem rzadkich. Zjawisko znane jako stężeniowe wygaszanie luminescencji jest bardzo dobrze znane i opisane w literaturze.

Charakter krzywych zaniku luminescencji ze stanów wzbudzonych jonów lantanowców zmienia się od eksponencjalnego do nieekspencjalnego wraz ze wzrostem stężenia  $\text{Ln}^{3+}$ . Dla wyższych stężeń aktywatora, wzrastają interakcje pomiędzy bliżej leżącymi sąsiednimi jonami  $\text{Ln}^{3+}$ , powodując transfer energii pomiędzy wzbudzonym (donor) i podstawowym (akceptor) stanem  $\text{Ln}^{3+}$ . Jest to przyczyną stężeniowego wygaszania luminescencji. W efekcie takich oddziaływań zarejestrowano zmniejszenie się czasów życia z poziomu wzbudzonego  $^4\text{F}_{9/2}$  jonów  $\text{Dy}^{3+}$  od 0,47 ms (0,5%  $\text{Dy}^{3+}$ ) do 0,29 ms (3,0%  $\text{Dy}^{3+}$ ) wraz ze wzrostem stężenia aktywatora w omawianych układach ołowiowo-boranowych.

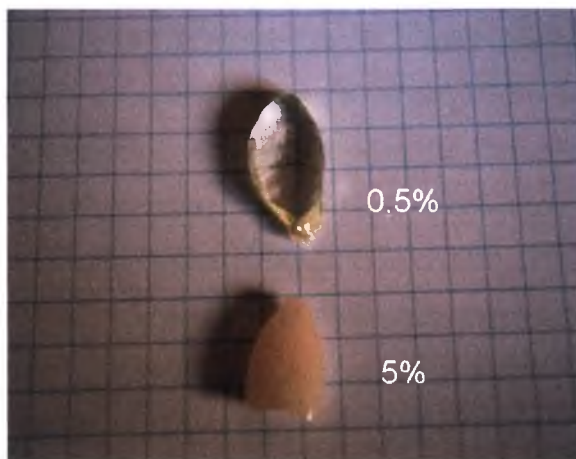


**Rys. 53.** Widma luminescencji jonów  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$  w szklach ołowiowo-boranowych w funkcji stężenia aktywatora.



**Rys. 54.** Krzywe zaniku emisji jonów  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$  w szklach ołowiowo-boranowych w funkcji stężenia aktywatora.

Zupełnie inną zależność zaobserwowano dla układów pojedynczo domieszkowanych jonami europu i terbu. Wzrost stężenia aktywatora (z 0,5% do 5,0% jonów  $\text{Eu}^{3+}$ ) nie wpłynął na czas życia luminescencji z poziomu  $^5\text{D}_0$ . Dla obu układów czas życia luminescencji jest praktycznie taki sam i wynosi 1,65 ms. Co ciekawe, otrzymane próbki różnią się od siebie – układ domieszkowany 0,5% europu jest transparentny, zaś domieszkowany wyższym stężeniem jonów europu jest nietransparentny, co pokazuje zdjęcie 1.



**Zdjęcie 1.** Szkła na bazie  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  aktywowane jonami  $\text{Eu}^{3+}$ .

Dodatkowo, interesujący jest również fakt, że układy domieszkowane wyższym stężeniem jonów  $\text{Eu}^{3+}$  charakteryzują się wyższym parametrem  $R$  (rys. 53), co wskazuje na częściowe uporządkowanie otoczenia wokół jonów europu. Przeprowadzone dla tej próbki badania strukturalne przy pomocy rentgenowskiej analizy fazowej nie wykazały jednak obecności żadnych faz krystalicznych. Pomimo tego, układy te zachowują takie same właściwości spektroskopowe.

W przeciwieństwie do układów domieszkowanych jonami dysprozu i europu, zarejestrowano wzrost czasu życia luminescencji z poziomu  $^5\text{D}_4$  jonów  $\text{Tb}^{3+}$  w zakresie 1,34 ms do 1,70 ms dla stężeń aktywatora w zakresie 0,5 – 3,0 %. Przypuszcza się, że stężeniowe wygaszanie luminescencji zostanie zarejestrowane przy znacznie wyższych stężeniach aktywatora. Takie zachowanie trójwartościowych jonów  $\text{Tb}^{3+}$  w układach ołowiowo-boranowych jest niezwykle użyteczne z optycznego punktu widzenia. Fakt ten pokazuje również, że matryca ołowiowo-boranowa może być aktywowana znacznie wyższym stężeniem jonów  $\text{Tb}^{3+}$  przy jednoczesnym braku wygaszania luminescencji. Podobne zjawisko zaobserwowano w szklach fluorofosforanowych zawierających wysokie stężenie jonów  $\text{Tb}^{3+}$  [114].

#### 4.4.4 Wpływ obróbki cieplnej na właściwości spektroskopowe jonów lantanowców

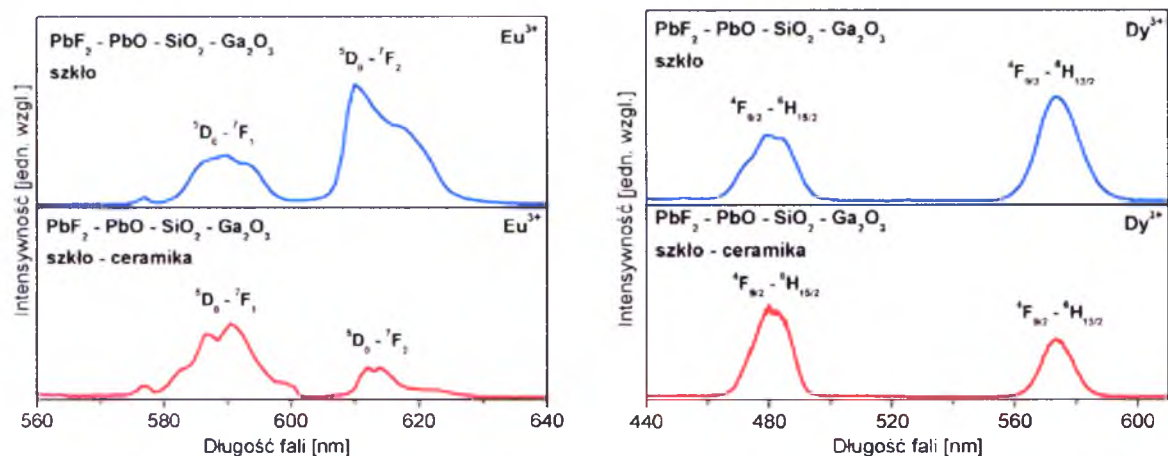
Drugim, bardzo istotnym powodem wprowadzenia fluorku ołowiu do szkieł tlenkowych na bazie metali ciężkich było otrzymanie transparentnych materiałów typu szkła-ceramika, w których kryształy fluorkowe, najlepiej w skali nanometrycznej, są rozproszone w tlenkowej matrycy amorficznej. Obróbka cieplna umożliwia przejście ze stanu szklistego do układu szklano-ceramicznego i jest skutecznym sposobem otrzymywania nowoczesnych materiałów kompozytowych o unikalnych właściwościach optycznych. W wyniku procesu wygrzewania na drodze kontrolowanej temperaturowo, częściowej krystalizacji wyjściowych szkieł otrzymuje się transparentne układy typu szkło-ceramika, w których obserwuje się mikro- lub nano-krystaliczne wydzielения zawierające domieszki optycznie aktywne. Ich obecność w fazie krystalicznej ma niezmiernie istotne znaczenie w kształtowaniu właściwości optycznych tych układów. Obecność domieszki optycznie aktywnej w fazie krystalicznej powoduje zawężenie linii spektralnych i wzrost ich intensywności oraz wydłużenie czasu zaniku luminescencji z poziomów wzbudzonych jonów lantanowców. W przypadku braku tej domieszki w fazie krystalicznej nie obserwuje się żadnych zmian właściwości optycznych, ponieważ bezpośrednie otoczenie wokół jonów lantanowców nie zmienia się w porównaniu do wyjściowego szkła.

Do osiągnięcia tego celu wybrano mieszane tlenkowo-fluorkowe szkła na bazie  $\text{PbF}_2\text{-PbO-XO}_2$  ( $X = \text{Si}$  lub  $\text{Ge}$ ), które poddano obróbce cieplnej przeprowadzonej w kontrolowanych warunkach czasu i temperatury wygrzewania.

W wyniku obróbki cieplnej uzyskano transparentne materiały szklano-ceramiczne zawierające nanokryształy  $\text{PbF}_2$  o strukturze regularnej. Konsekwencją spektroskopową przemiany szkła w układ szklano-ceramiczny jest znaczna zmiana współczynników intensywności luminescencji  $R(\text{Eu}^{3+})$  i  $Y/B(\text{Dy}^{3+})$  oraz czasów życia stanów wzbudzonych jonów lantanowców, co dowodzi obecności aktywatora w fluorkowej fazie krystalicznej. Rys. 55 przedstawia widma emisji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$  w szklach tlenkowo-fluorkowych na bazie  $\text{PbF}_2\text{-PbO-SiO}_2$  przed i po wygrzewaniu. Podobne widma otrzymano dla układu na bazie  $\text{PbF}_2\text{-PbO-GeO}_2$ . Zmiany spektroskopowe widoczne na rys. 55 przejawiają się w zmienionych relacjach intensywności pasm luminescencji (parametr  $R$  i  $Y/B$ ) jonów  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$ . W obydwu przypadkach parametry intensywności  $R(\text{Eu}^{3+})$  i  $Y/B(\text{Dy}^{3+})$  w układach po wygrzewaniu obniżyły się znacznie poniżej jedności w porównaniu do wyjściowego szkła. Oznacza to, że otoczenie domieszki optycznie aktywnej zmieniło się z amorficznego na krystaliczne oraz wiązania uczestniczące między lantanowcem a najbliższym



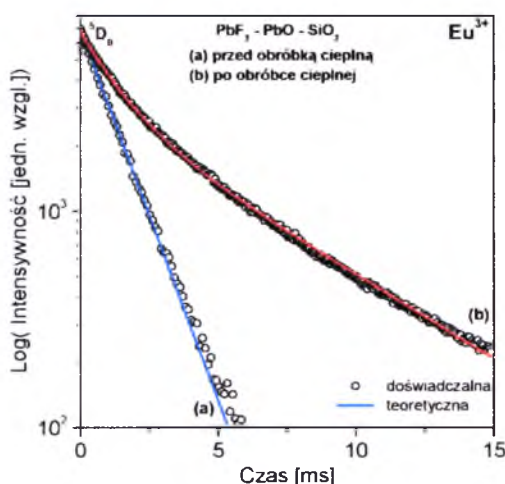
otoczeniem zmieniły się z tlenkowych i tlenkowo-fluorkowych na czysto fluorkowe, co oznacza wzrost udziału wiązań jonowych. Efektem tych zmian strukturalnych jest znaczna redukcja obydwu parametrów  $R$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) i  $YB$  ( $\text{Dy}^{3+}$ ) w układach szklano-ceramicznych na bazie  $\text{PbF}_2\text{-PbO-SiO}_2$  zawierających fazę krystaliczną fluorku ołowiu.



**Rys. 55.** Widma emisji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$  w szklach przed i po wygrzewaniu.

W szklach  $\text{PbF}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  aktywowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$  nie otrzymano podobnych rezultatów w wyniku zastosowania obróbki cieplnej, mimo że możliwe jest otrzymanie fazy rombowej  $\text{PbF}_2$  w tym układzie [120]. W wyniku wygrzewania w wyższej temperaturze ( $450^\circ\text{C}$ ) otrzymano układ szklano-ceramiczny zawierający fazę  $\text{PbWO}_4$ . Wpływ obecności fazy  $\text{PbWO}_4$  na właściwości spektroskopowe jonów  $\text{Dy}^{3+}$  opisano w pracy [57].

Szczegółowa analiza kinetyki zaniku luminescencji potwierdziła częściową obecność jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w fazie krystalicznej  $\text{PbF}_2$ . Typową krzywą zaniku luminescencji z poziomu  $^5\text{D}_0$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w szkłe  $\text{PbF}_2\text{-PbO-SiO}_2$  przed i po wygrzewaniu przedstawiono na rys. 56.



**Rys. 56.** Krzywe zaniku emisji ze stanu  $^5\text{D}_0$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w szklach przed i po wygrzewaniu.

## Wyniki badań własnych i ich dyskusja

Zanik eksponencjalny z czasem życia 1,5 ms był obserwowany dla stanu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  w szkłe przed wygrzewaniem. Po wygrzewaniu charakter zaniku luminescencji zmienił się na nieeksponencjalny z dwoma czasami życia 1,5 ms (to czas życia dla jonów  $Eu^{3+}$  zawartych w fazie szklistej) oraz 5,95 ms - to czas życia dla jonów  $Eu^{3+}$  zawartych w fazie krystalicznej  $PbF_2$ .



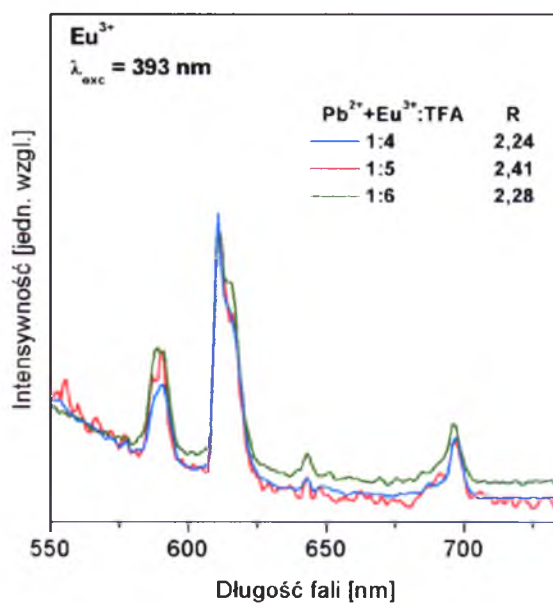
#### 4.5 Właściwości spektroskopowe szkieł aktywowanych wybranymi jonami lantanowców otrzymanych metodą zol-żel

Alternatywną metodą otrzymywania szkieł jest niskotemperaturowa metoda zol-żel. Z uwagi na to, że zmiany spektroskopowe w szklach na bazie metali ciężkich otrzymanych tradycyjną wysokotemperaturową metodą topienia były najbardziej widoczne dla układów aktywowanych jonami europu, w tym rozdziale zostaną omówione wyniki badań otrzymane dla materiałów (szkieł i układów szklano-ceramicznych) domieszkowanych jonami tego lantanowca. Syntezę i obróbkę cieplną mieszanych tlenkowo-fluorkowych krzemianowych szkieł zol-żelowych oraz ich charakterystykę fizykochemiczną opisano i szczegółowo omówiono w rozdziale 4.1. W tym rozdziale zostaną przedstawione wybrane właściwości spektroskopowe tych układów. Domieszki optycznie aktywne zostały ograniczone do trójwartościowych jonów europu, które (jak wspomniano wcześniej) ze względu na naturę przejść  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (dipolowo-magnetyczne) oraz  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (dipolowo-elektryczne) pełnią rolę sondy spektroskopowej.

W przypadku szkieł otrzymywanych metodą zol-żel niezwykle istotną rolę odgrywa proces obróbki cieplnej [46, 121, 122]. Ze względu na zachodzące reakcje chemiczne hydrolizy i kondensacji podczas syntezy szkieł otrzymanych niskotemperaturową metodą zol-żel obecne są w układzie liczne grupy hydroksylowe, które skutecznie wygaszają emisję lantanowców. Proces wygrzewania szkieł przyczynia się do znacznej redukcji grup  $OH^-$  (rys. 33, str. 68), co wzmacnia właściwości luminescencyjne badanego materiału. Jednak nie jest to jedyna zaleta przeprowadzenia kontrolowanej obróbki cieplnej. W wyniku procesu wygrzewania dochodzi do częściowego uporządkowania najbliższego otoczenia wokół domieszki optycznie aktywnej, co powoduje zmianę parametrów spektroskopowych – obniżenie wartości współczynnika intensywności luminescencji (jak to ma miejsce w przypadku jonów europu) oraz znaczące wydłużenie czasu życia poziomu wzbudzonego lantanowca. W przypadku tlenkowo-fluorkowej matrycy ołowiowo-krzemianowej następuje ponadto formowanie kryształów fluorkowych podczas kontrolowanego wygrzewania, ze względu na ich większą od tlenków tendencję do krystalizacji. Wówczas w takim układzie obserwuje się kryształy fluorku ołowiu  $PbF_2$ , potencjalnie w skali nanometrycznej, rozproszone w amorficznej zol-żelowej matrycy krzemianowej.

Właściwości spektroskopowe jonów europu zostały zbadane w funkcji wygrzewania oraz wzajemnej relacji składników matrycy zol-żelowej.

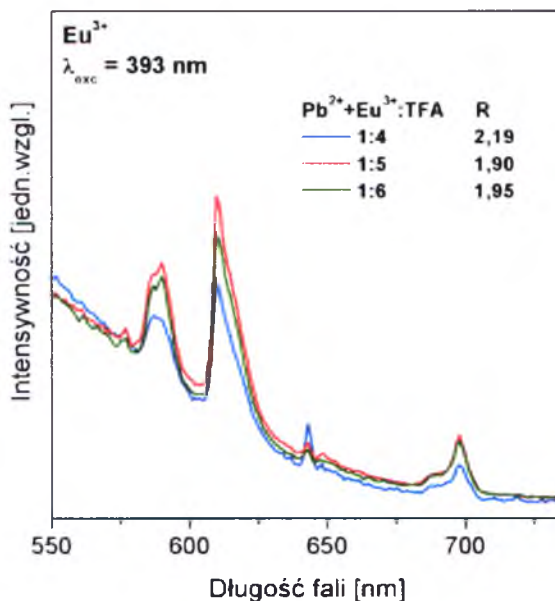
Zbadano właściwości spektroskopowe trójwartościowych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  od wzajemnej relacji wprowadzonych kationów  $\text{Pb}^{2+}$  oraz aktywatora ( $\text{Eu}^{3+}$ ) w postaci octanu ołowiu(II) i octanu europu do jonów  $\text{F}^-$  wprowadzonych w postaci kwasu trójfluorooctowego (oznaczonego w dalszej części jako TFA). Jest to niezwykle istotny parametr, gdyż jak wiadomo z dostępnej literatury [10], odpowiedni dobór prekursorów, katalizatorów oraz ich stężenia ma istotny wpływ na strukturę powstającego żelu, a tym samym również na właściwości luminescencyjne zastosowanej domieszki optycznie aktywnej. Na podstawie znanych doniesień literaturowych [46, 123, 124] badania przeprowadzono dla szkieł, w których sumaryczny stosunek kationów metali  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$  do TFA wynosi 1:4, 1:5 i 1:6. Na rys. 57 przedstawiono widma luminescencji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w szkiełach zol-żelowych przed wygrzewaniem w funkcji wzajemnej relacji składników  $\text{Pb}^{2+}+\text{Eu}^{3+}:\text{TFA}$ . Na zarejestrowanych widmach luminescencji jonów europu zaobserwowano pasma emisji charakterystyczne dla tego lantanowca związane z przejściami z poziomu  $^5\text{D}_0$  na niżej leżące poziomy  $^7\text{F}_J$  ( $J = 1 \div 4$ ).



**Rys. 57.** Widma luminescencji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w szkiełach zol-żelowych przed wygrzewaniem w funkcji wzajemnych relacji składników matrycy.

Intensywność zarejestrowanych pasm emisyjnych jest niewielka; przyczyną tego może być obecność grup hydroksylowych w badanych układach. Największą intensywność wykazują pasma emisyjne zarejestrowane dla szkła, w którym stosunek wzajemnych składników: octanu ołowiu(II) i europu do TFA wynosi 1:5. Obliczona wartość współczynnika fluorescencji  $R$  wynosi odpowiednio 2,24, 2,41 i 2,28 przy stosunku kationów  $\text{Pb}^{2+}+\text{Eu}^{3+}:\text{TFA}$  równym 1:4, 1:5 oraz 1:6. Po przeprowadzeniu obróbki cieplnej szkieł

(350°C/10h) ponownie zarejestrowano widma emisji jonów  $\text{Eu}^{3+}$ , co zostało przedstawione na rys. 58.

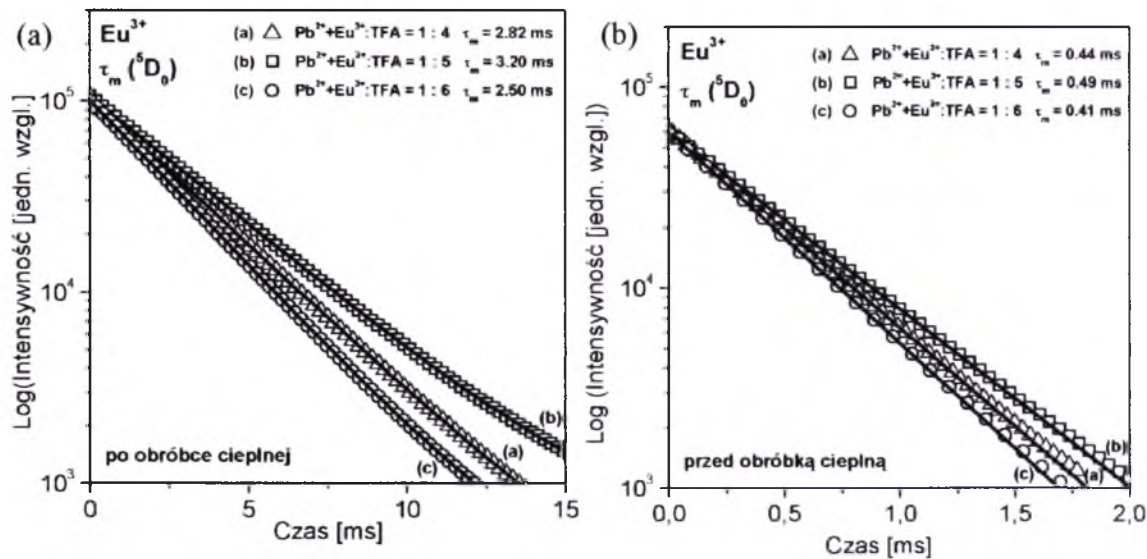


**Rys. 58.** Widma luminescencji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w szklach zol-żelowych po wygrzewaniu w funkcji wzajemnych relacji składników matrycy.

Proces obróbki cieplnej znacząco wpływa na charakter rejestrowanych widm emisyjnych. Przede wszystkim pasma emisyjne charakteryzują się znacznie większą intensywnością. Na zarejestrowanych widmach widoczne jest również pasmo związane z przejściem  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ , położone przy długości fali 578 nm, które nie było widoczne w szklach zol-żelowych przed procesem obróbki cieplnej. Optymalną intensywność pasm wykazuje widmo emisji zarejestrowane dla układu, w którym stosunek kationów  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$  do TFA wynosi 1:5. Wartości parametru  $R$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) zmieniają się odpowiednio 2,19, 1,90 i 1,95 przy zwiększającym się udziale TFA i są mniejsze w porównaniu do wartości uzyskanych dla tych układów przed wygrzewaniem. Przyczyną tego są nanokryształy fluorkowe  $\text{PbF}_2$  rozproszone w zol-żelowej matrycy krzemianowej oraz częściowa obecność domieszki optycznie aktywnej (jonów  $\text{Eu}^{3+}$ ) w fluorkowej fazie krystalicznej. Po pierwsze najbliższe otoczenie jonów  $\text{Eu}^{3+}$  zmienia swój charakter z amorficznego na krystaliczny w wyniku przemiany szkła w transparentny układ szklano-ceramiczny. Po drugie charakter wiązania występującego między jonem aktywatora a jego najbliższym otoczeniem zmienia się z kowalencyjnego  $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}/\text{F}^{-1}$  (szkło tlenkowo-fluorkowe) na bardziej jonowy (fluorkowy)  $\text{Eu}^{3+} - \text{F}^{-}$  (nanokryształy  $\text{PbF}_2$ ). Kinetyka zaniku luminescencji ze stanu wzbudzonego  $^5\text{D}_0$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  potwierdza tę hipotezę.

Na rys. 59 przedstawiono krzywe zaniku luminescencji dla szkieł zol-żelowych o różnym stosunku  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$  do TFA (a) przed i (b) po wygrzewaniu. Zmierzone czasy życia

poziomu  $^5D_0$   $Eu^{3+}$  w szklach zol-żelowych przed i po wygrzewaniu przedstawiono w Tabeli 18.



**Rys. 59.** Krzywe zaniku luminescencji dla szkieł zol-żelowych o różnym stosunku  $Pb^{2+}$  i  $Eu^{3+}$  do TFA (a) przed i (b) po wygrzewaniu

**Tabela 18.** Współczynnik  $R$  i czas życia poziomu  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  w szklach zol-żelowych przed i po obróbce cieplnej.

$Pb^{2+}+Eu^{3+} : TFA$	Przed wygrzewaniem		Po wygrzewaniu	
	$R (Eu^{3+})$	$\tau_m$ [ms]	$R (Eu^{3+})$	$\tau_m$ [ms]
1 : 4	2,24	0,44	2,19	2,82
1 : 5	2,41	0,49	1,90	3,20
1 : 6	2,28	0,41	1,95	2,50

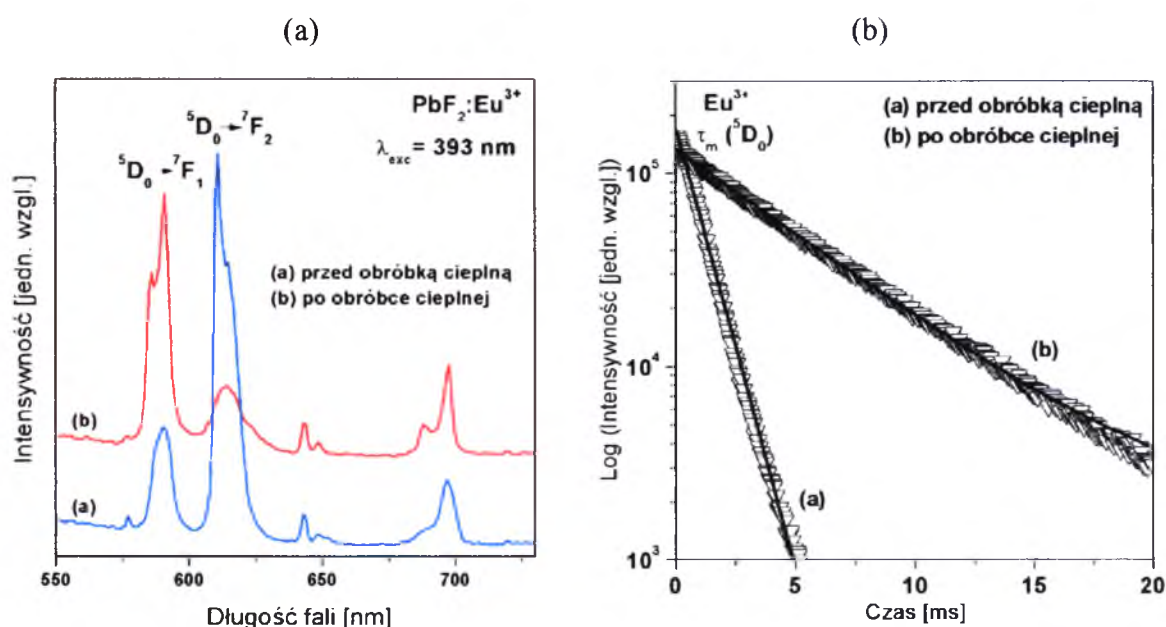
Z przedstawionych rezultatów wynika jednoznacznie, że czasy życia poziomu wzbudzonego  $^5D_0$  jonów  $Eu^{3+}$  uległy znacznemu wydłużeniu w wyniku zastosowania obróbki cieplnej. Optymalny czas życia otrzymano dla transparentnego układu szklano-ceramicznego, w którym stosunek kationów  $Pb^{2+}$  i  $Eu^{3+}$  do TFA jest równy 1:5. Dla tego układu zaobserwowano największe zmiany wokół najbliższego otoczenia aktywatora w wyniku przeprowadzenia obróbki cieplnej, przejawiające się redukcją parametru  $R(Eu^{3+})$  z 2,41 do 1,90 oraz wzrostem czasu życia poziomu  $^5D_0$  ( $Eu^{3+}$ ) z 0,49 ms do 3,20 ms. Otrzymane wyniki pozwoliły na optymalizację procesu otrzymywania szkieł metodą zol-żel.

W dalszej kolejności przeprowadzono badania spektroskopowe jonów  $Eu^{3+}$  w materiałach zol-żelowych przy różnych proporcjach wagowych reagentów. W celu redukcji grup hydroksylowych oraz otrzymania kryształów fluorkowych  $PbF_2$  zastosowano

obróbkę cieplną w kontrolowanych warunkach czasu i temperatury wygrzewania. Nieoczekiwanie okazało się, że obróbka cieplna tych materiałów przy jednakowych parametrach czasu i temperatury wygrzewania prowadzi do uzyskania tego samego typu kryształów  $\text{PbF}_2$ , ale różniących się znacznie wielkością. Przy stosunkach wagowych składników (układ I)  $\text{TEOS} : \text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} : \text{TFA}$  (kwas trójfluorooctowy) wynoszących 14,47 : 12,80 : 12,51 : 2,09 : 26,35 : 0,11 : 31,67 %wag (Tabela 10, poz. 1 str. 59) otrzymano mikrokryształy fluorkowe  $\text{PbF}_2$ , natomiast przy relacjach składników (układ II)  $\text{TEOS} : \text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} : \text{TFA}$  wynoszących 31,10 : 27,52 : 26,90 : 4,48 : 4,52 : 0,02 : 5,46 %wag (Tabela 10, poz. 2, str. 59) otrzymano nanokryształy fluorkowe  $\text{PbF}_2$  (rys. 32, str. 67). Zarejestrowane widma luminescencji oraz kinetyka zaniku luminescencji układu II oraz parametry je charakteryzujące zostały przedstawione na rys. 57-59 oraz w Tabeli 18 (oznaczono je jako układ (a), w którym stosunki  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$  do TFA wynoszą 1:4).

Na rys. 60 przedstawiono widma luminescencji jonów europu w szklach zol-żelowych przed i po wygrzewaniu ( $350^\circ\text{C}/10\text{h}$ ) oraz krzywe zaniku luminescencji dla układu I. Na widmie emisyjnym zarówno przed, jak i po wygrzewaniu zarejestrowano pasma charakterystyczne dla jonów europu. Szczególnie interesująca jest obserwacja dwóch pasm emisyjnych związanych z przejściami  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  oraz  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , a także zmiana ich wzajemnych stosunków w wyniku wygrzewania. Przed obróbką cieplną szkieł wartość parametru  $R$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) wynosiła 3,42. Przeprowadzenie procesu wygrzewania szkieł doprowadziło do wydzielenia mikro-krystalitów fluorkowych. Konsekwencją optyczną przeprowadzonego procesu jest zmiana współczynnika intensywności  $R$  (jego obniżenie do wartości 0,47), która wynika ze zmiany otoczenia wokół jonów aktywatora. W wyniku obróbki cieplnej następuje częściowe uporządkowanie wokół aktywatora oraz zmiana charakteru wiązań występujących pomiędzy jonem lantanowca a jego najbliższym otoczeniem. Zmienia się ono z tlenkowo-fluorkowego na fluorkowe o charakterze bardziej jonowym. Krzywa zaniku ze stanu  $^5\text{D}_0$  zmienia swój charakter z ekponencjalnego (przed wygrzewaniem) z czasem życia 0,69 ms na nieekspencjonalny (po wygrzewaniu) z dwoma czasami zaniku. Krótsza składowa zaniku z czasem życia 0,93 ms odpowiada jonom  $\text{Eu}^{3+}$  zawartym w macierzystej amorficznej matrycy zol-żelowej, natomiast dłuższa składowa z czasem życia 6,37 ms odpowiada jonom  $\text{Eu}^{3+}$  we fluorkowej fazie krystalicznej  $\text{PbF}_2$ .





**Rys. 60.** Widma emisji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  (a) oraz krzywe ich zaniku (b) zarejestrowane dla szkieł (przed wygrzewaniem) i układów zawierających mikrokryształy  $\text{PbF}_2$  (po wygrzewaniu).

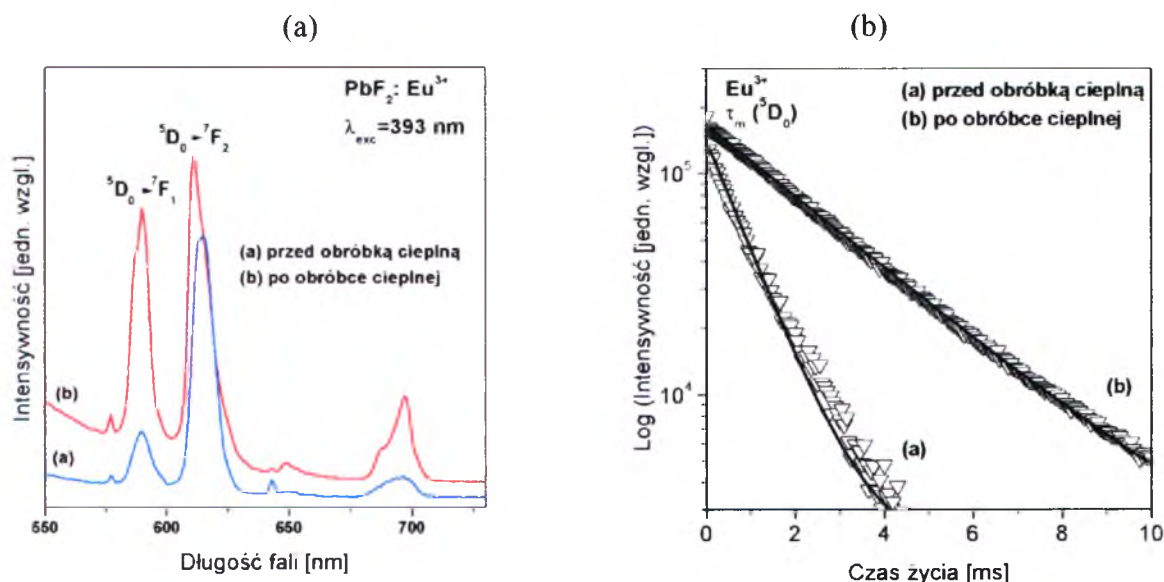
Warto podkreślić, że proces wygrzewania próbek szkieł zol-żelowych przedstawionych na rys. 60 i 57-58 (a) prowadzony był w takich samych warunkach, przez 10 godzin w temperaturze  $350^\circ\text{C}$ . Otrzymane wyniki jednoznacznie pokazały, że na powstawanie nano- i mikrokryształitów ma wpływ nie tylko czas i temperatura wygrzewania wyjściowego układu, ale również proces otrzymywania szkieł zol-żelowych, w tym relacja wzajemnych stosunków wagowych reagentów.

Następnie otrzymano szkła zol-żelowe z udziałem zarówno rozpuszczalników aprotycznych, jak i protycznych (Tabela 10 (b), str. 59). Układ ten został poddany obróbce cieplnej w tych samych warunkach temperatury i czasu wygrzewania ( $350^\circ\text{C}/10\text{h}$ ), jak układy otrzymane z udziałem rozpuszczalników protycznych. Przy zmienionych warunkach otrzymywania szkieł zol-żelowych, ale zastosowaniu takich samych parametrów obróbki cieplnej również otrzymano fluorkowe kryształy  $\text{PbF}_2$  w skali nanometrycznej.

Konsekwencją optyczną wygrzewania wyjściowych szkieł zol-żelowych jest wzrost intensywności pasma pomarańczowego (przejście  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ) w stosunku do pasma czerwonego ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ) jonów  $\text{Eu}^{3+}$ . Zachodzi redukcja parametru intensywności  $R(\text{Eu}^{3+})$  z 3,04 na 2,20, co wskazuje na obecność części jonów  $\text{Eu}^{3+}$  we fluorkowej fazie nanokryształicznej  $\text{PbF}_2$  (rys. 61). Analiza krzywych zaniku luminescencji potwierdza częściową obecność jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w nanokryształach fluorkowych  $\text{PbF}_2$ . Eksponencjalny charakter krzywej zaniku luminescencji z poziomu  ${}^5\text{D}_0$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  z czasem życia 0,44 ms



dla układu przed wygrzewaniem zmienia się na nieeksponencjalny z czasami życia 0,81 ms i 2,62 ms dla układu po wygrzewaniu. Dłuższa składowa zaniku luminescencji odpowiada jonom europu zawartym w fazie krystalicznej fluorku ołowiu.



**Rys. 61.** Widma emisji jonów  $\text{Eu}^{3+}$  (a) oraz krzywe ich zaniku (b) zarejestrowane dla szkieł (przed wygrzewaniem) i układów zawierających nanokryształy  $\text{PbF}_2$  (po wygrzewaniu).

Warto w tym miejscu przypomnieć dane eksperymentalne z kinetyki zaniku emisji  $\text{Eu}^{3+}$  w układach otrzymanych tradycyjną wysokotemperaturową metodą topienia (rozdział 4.2.4). Krzywa eksponencjalna z czasem zaniku 1,5 ms była obserwowana dla szkła przed wygrzewaniem, natomiast po wygrzewaniu charakter zaniku zmienił się na nieeksponencjalny z dwoma czasami życia 1,5 ms (faza szklista) i 5,95 ms (faza krystaliczna  $\text{PbF}_2$ ). W obu przypadkach czas życia stanu wzbudzonego  $^5\text{D}_0$   $\text{Eu}^{3+}$  zdecydowanie wzrasta po wygrzewaniu układu ze względu na zmianę bezpośredniego otoczenia aktywatora. Jedyna różnica to krótszy czas życia tego stanu obserwowany dla układu zol-żel przed wygrzewaniem. Konsekwencją tego jest liczna obecność grup hydroksylowych wygaszających emisję europu.

Porównując wpływ kontrolowanej obróbki cieplnej na właściwości szkieł otrzymanych dwoma skrajnie różnymi metodami: metodą wysokotemperaturową (tradycyjne topienie) oraz niskotemperaturową (zol-żel) można powiedzieć, że charakter zmian spektroskopowych w obu przypadkach jest taki sam. W przypadku mieszanych tlenkowo-fluorkowych szkieł nieorganicznych na bazie  $\text{PbF}_2\text{-PbO-SiO}_2$  zaobserwowano spadek wartości współczynnika intensywności  $R$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) w wyniku procesu wygrzewania oraz znaczący wzrost czasu życia poziomu wzbudzonego  $^5\text{D}_0$  jonów  $\text{Eu}^{3+}$  zawartych we fluorkowej fazie krystalicznej  $\text{PbF}_2$ , co potwierdzają wyniki uzyskane dla układów

otrzymanych metodą zol-żel. Warto również podkreślić, że proces wygrzewania próbek szkieł zol-żelowych przedstawionych na rys. 58, 60 i 61 prowadzony był w takich samych warunkach, przez 10 godzin w temperaturze 350°C. Otrzymane wyniki jednoznacznie pokazały, że na powstawanie nano- i mikrokryształitów ma wpływ nie tylko czas i temperatura wygrzewania wyjściowego układu, ale również proces otrzymywania szkieł zol-żelowych (użyte rozpuszczalniki) i relacja wzajemnych stosunków wagowych reagentów.

Podsumowując ten rozdział, uzyskano mieszane tlenkowo-fluorkowe szkła krzemianowe domieszkowane jonami  $\text{Eu}^{3+}$  za pomocą niskotemperaturowej metody zol-żel. W wyniku przeprowadzonej kontrolowanej obróbki cieplnej oraz zastosowania dwóch różnych metod syntezy otrzymano mikro- i nano-kryształy  $\text{PbF}_2$ . Zmiany parametrów spektroskopowych jonów europu – obniżenie wartości współczynnika intensywności luminescencji  $R$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) oraz wydłużenie czasu życia poziomu wzbudzonego wskazują na częściową obecność jonów tego lantanowca w kryształach fluorku ołowiu. Otrzymane zależności zmian parametru  $R$  pozostają w dobrej korelacji z wynikami, jakie uzyskał Santana-Alonso w nanokryształach  $\text{NaYF}_4$  [122], czy Lepoutre [79] w nanokryształach  $\text{LiGdF}_4$  zawierających trójwartościowe jony  $\text{Eu}^{3+}$ .

W dostępnej literaturze można znaleźć nieliczne prace poświęcone właściwościom spektroskopowym jonów  $\text{Dy}^{3+}$  [125],  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  [126] i  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Ho}$ ) [127] rozproszonych w nanokrystalicznej fazie fluorkowej  $\text{PbF}_2$ . Otwiera to nowy, bardzo interesujący rozdział badań w zakresie spektroskopii optycznej jonów lantanowców w nanokryształach fluorkowych rozproszonych w macierzystej matrycy krzemianowej otrzymanej metodą zol-żel.

## **5. Podsumowanie i wnioski**

Zbadano właściwości spektroskopowe jonów  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$  w wybranych materiałach nieorganicznych: szklach i układach szklano-ceramicznych. Szkła otrzymano tradycyjną wysokotemperaturową metodą topienia oraz niskotemperaturową metodą zol-żel. W wyniku wygrzewania wyjściowych tlenkowo-fluorkowych szkieł otrzymanych dwiema metodami uzyskano transparentne materiały szklano-ceramiczne zawierające kryształy fluorkowe  $\text{PbF}_2$  w skali mikro- i nanometrycznej. Wykazano, że trójwartościowe jony lantanowców pełnią rolę sondy spektroskopowej wskazującej stopień nieuporządkowania ośrodka i charakter wiązań uczestniczących między jonami aktywatora a jego najbliższym otoczeniem.

1. Zarejestrowano widma wzbudzenia i emisji oraz kinetykę ich zaniku dla jonów  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$  w wybranych matrycach szklistych. Wyznaczono parametry spektroskopowe takie jak: współczynniki intensywności luminescencji  $R$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ),  $Y/B$  ( $\text{Dy}^{3+}$ ) i  $G/B$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ) oraz zmierzone czasy życia poziomów wzbudzonych  $^5\text{D}_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ),  $^4\text{F}_{9/2}$  ( $\text{Dy}^{3+}$ ) i  $^5\text{D}_4$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ) lantanowców. Stwierdzono korelację między parametrami spektroskopowymi a strukturą lokalną szkła. Wykazano, że ich wartości ściśle zależą od: rodzaju matrycy szklistej i wzajemnych relacji składników, stężenia modyfikatora fluorkowego  $\text{PbF}_2$  i aktywatora  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tb}$ ) oraz obróbki cieplnej.

2. Zaobserwowano wzrost parametrów  $R$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ),  $Y/B$  ( $\text{Dy}^{3+}$ ) i  $G/B$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ) oraz redukcję czasów życia stanów wzbudzonych lantanowców ze wzrostem energii fononowej matrycy wyznaczonej na podstawie obliczeń sprzężenia elektron-fonon z widm wzbudzenia jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w kierunku od szkła ołowiowo-boranowego do szkła ołowiowo-germanianowego. Ze wzrostem wartości współczynników intensywności luminescencji rośnie stopień nieuporządkowania i udział wiązań kowalencyjnych między jonami aktywatora a jego otoczeniem. Odstępstwo od tej prawidłowości wykazują szkła ołowiowo-bismutowe, w których stwierdzono silne wygaszanie ( $\text{Dy}^{3+}$ ) lub wzmocnienie ( $\text{Eu}^{3+}$ ) emisji będące wynikiem obecności transferu energii  $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$  oraz  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ . Analiza kinetyki zaniku luminescencji z poziomów wzbudzonych jonów  $\text{Dy}^{3+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$  przy użyciu modelu Inokuti-Hirayama potwierdza tę hipotezę.

3. Wzrost stężenia domieszki optycznie aktywnej z reguły skutkuje spadkiem wartości czasów życia luminescencji w wyniku wzrostu oddziaływania aktywator-aktywator. Zjawisko to znane w literaturze jako stężeniowe wygaszanie luminescencji obserwuje się w przeprowadzonych badaniach dla jonów  $\text{Dy}^{3+}$ . W tym samym przedziale stężeń aktywatora zaobserwowano przeciwną zależność dla czasów życia jonów  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$ .

Świadczy to o możliwości aktywowania szkieł większymi stężeniami tych jonów bez negatywnych konsekwencji wygaszania luminescencji.

4. Wprowadzenie modyfikatora fluorkowego  $\text{PbF}_2$  do szkła ołowiowo-boranowego powoduje obniżenie parametrów  $R(\text{Eu}^{3+})$  i  $Y/B(\text{Dy}^{3+})$  wskutek wzrostu bardziej jonowego charakteru wiązań  $\text{Ln}^{3+} - \text{O}^{2-}/\text{F}^-$ . Zmierzone czasy życia zaniku luminescencji z poziomów wzbudzonych jonów  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$  w niewielkim stopniu zależą od stężenia  $\text{PbF}_2$  w matrycy szklistej. Wzrost intensywności emisji stwierdzono jedynie dla próbek zawierających małe stężenia fluorku ołowiu. Dla próbek szkieł o większych stężeniach  $\text{PbF}_2$  obserwuje się wygaszanie luminescencji, które można tłumaczyć tworzeniem się par lub klasterów.

5. Obróbka cieplna wyjściowych szkieł tlenkowo-fluorkowych w kontrolowanych warunkach temperatury i czasu wygrzewania powoduje przemianę szkła w transparentny materiał szklano-ceramiczny zawierający nanokryształy fluorkowe  $\text{PbF}_2$  o strukturze regularnej. Konsekwencją spektroskopową zmian strukturalnych jest znaczna redukcja parametrów  $R(\text{Eu}^{3+})$  i  $Y/B(\text{Dy}^{3+})$  w układach szklano-ceramicznych, co oznacza, że najbliższe otoczenie jonów lantanowca zmienia się z amorficznego tlenkowo-fluorkowego na krystaliczne fluorkowe, z większym udziałem wiązań o charakterze jonowym. Szczegółowa analiza kinetyki zaniku luminescencji potwierdziła częściową obecność jonów  $\text{Eu}^{3+}$  w fazie krystalicznej  $\text{PbF}_2$ .

6. Powyższe założenia potwierdzają badania przeprowadzone dla układów otrzymanych metodą zol-żel. Wielkość otrzymanych kryształów fluorku ołowiu (w skali mikro i nano) zależy nie tylko od warunków technologicznych procesu obróbki cieplnej (temperatury i czasu wygrzewania), ale również od wzajemnej relacji składników matrycy zol-żelowej oraz zastosowanych rozpuszczalników. Ma to bezpośrednie przełożenie na omawiane w rozprawie doktorskiej parametry spektroskopowe (współczynniki intensywności luminescencji i czasy życia luminescencji) jonów lantanowców.

## **6. Literatura**



1. Ma Chonggeng, Jiang Sha, Zhou Xianju, J. Rare Earth. 28 ( 2010) 40.
2. Shilong Zhao, Fengxia Xin, Shiqing Xu, Degang Deng, Lihui Huang, Huanping Wang, Youjie Hua, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 2424.
3. N. Sooraj Hussain, Y. Prabhakara Reddy, S. Buddhudu, Mater. Res. Bull. 36 (2001) 1813.
4. Y. Nageno, H. Takebe, K. Morinaga, T. Izumitani, J. Non-Cryst. Solids 169 (1994) 288.
5. A. Mohan Babu, B.C. Jamalaiah, J. Suresh Kumar, T. Sasikala, L. Rama Moorthy, J. Alloy. Compd. 509 (2011) 457.
6. J. Pisarska, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 285101.
7. C.H. Kam, S. Buddhudu, Physica B 337 (2003) 237.
8. V. Ranganathan, L. C. Klein, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 3567.
9. E. M. Rabinovich, J. Mater. Sci. 20 (1985) 4259.
10. J. Dorosz, Technologia światłowodów włóknistych, Politechnika Białostocka 2005
11. Hot Isostatic Pressing (HIP) for manufacture of orthopaedic implants, Welting Technology Institute of Australia (2006)
12. S. Aasland, T. Grande, A. Grzechnik, Paul F. McMillan, J. Non-Cryst. Solids 195 (1996) 180.
13. M. Handke, Krystalochemia krzemianów, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Techniczne Kraków 2005
14. C.E. Secu, D. Predoi, M. Secu, M. Cernea, G. Aldica, Opt. Mater. 31 (2009) 1745.
15. F. Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, Paul L. Gaus, Chemia Nieorganiczna, PWN Warszawa 1995
16. W. Brzyska, Lantanowce i aktynowce, WNT Warszawa 1996
17. S. Cotton, Lanthanide and Actinide Chemistry, John Wiley & Sons, 2006
18. B.C. Jamalaiah, J. Suresh Kumar, A. Mohan Babu, L. Rama Moorthy, J. Alloy. Compd. 478 (2009) 63.
19. P. Krishnapuram, S. Kumar Jakka, C. Thummala, R. M. Lalapeta., J. Mol. Struct. 1028 (2012) 170.
20. P. Abdul Azeem, M. Kalidasan, K. Rama Gopal, R.R. Reddy, J. Alloy. Compd. 474 (2009) 536.
21. K. Marimuthu, S. Surendra Babu, G. Muralidharan, S. Arumugam, C. K. Jayasankar, Phys. Status Solidi A 206 (2009) 131

22. K. Annapurna, Maumita Das, P. Kundu, R.N. Dwivedi, S. Buddhudu, *J. Mol. Struct.* 741 (2005) 53.
23. M. Bettinelli, A. Speghini, M. Ferrari, M. Montagna, *J. Non-Cryst. Solids* 201 (1996) 211.
24. B. Deva Prasad Raju, C. Madhukar Reddy, *Opt. Mater.* 34 (2012) 1251.
25. K. Linganna, C.K. Jayasankar, *Spectrochim. Acta A* 97 (2012) 788.
26. K. Maheshvaran, K. Marimuthu, *J. Lumin.* 132 (2012) 2259.
27. R. Balakrishnaiah, R. Vijaya, P. Babu, C.K. Jayasankar, M.L.P. Reddy, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 1397.
28. M. Dejneka, E. Snitzer, R.E. Riman, *J. Lumin.* 65 (1995) 227.
29. U. Caldino, E. Alvarez, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Lumin.* 135 (2013) 216.
30. Mithlesh Kumar, T.K.Seshagiri, S.V.Godbole, *Physica B* 410 (2013) 141.
31. Zhenyu Lin, Huidan Zeng, Yifan Yang, Xiaoluan Liang, Guorong Chen, Luyi Sun, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3095.
32. V. Venkatramu, P. Babu, C.K. Jayasankar, *Spectrochim. Acta A* 63 (2006) 276.
33. S. Todoroki, K. Hirao, N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids* 143 (1992) 46.
34. R.A. Velapoldi, R. Reisfeld, L. Boehm, *Phys. Chem. Glasses* 14 (1973) 101.
35. J.A. Capobianco, P.P. Proulx, M. Bettinelli, F. Negrisolo, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 5936.
36. E.W.J.L. Oomen, A.M.A. van Dongen, *J. Non-Cryst. Solids* 111 (1989) 205.
37. S. Surendra Babu, Kiwan Jang, Eun Jin Cho, Hoseop Lee, C.K. Jayasankar, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 5767.
38. P. Babu, C.K. Jayasankar, *Physica B* 279 (2000) 262.
39. Akshaya Kumar, D.K. Rai, S.B. Rai, *Spectrochim. Acta A* 58 (2002) 2115.
40. R. Reisfeld, L. Boehm, M. Ish-Shalom, R. Fischer, *Phys. Chem. Glasses* 15 (1974) 76.
41. Hongpeng You and Masayuki Nogami, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 12003-12008
42. G. Alombert-Goget, N. Gaumer, J. Obriot, A. Rammal, S. Chaussedent, A. Monteil, H. Portales, A. Chiasera, M. Ferrari, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 1754.
43. Wang Yi, Ling Langsheng, Zhu Huiqun, Ding Ruiqin, *J. Rare Earth.* 24 (2006) 199.
44. Huihui Wang, Pei He, Haigang Yan, Menglian Gong, *Sensor. Actuat. B-Chem* 156 (2011) 6.
45. Masayuki Nogami, *J. Lumin.* 92 (2001) 329.
46. A.C. Yanes, J. Del-Castillo, J. Mendez-Ramos, V.D. Rodriguez, M.E. Torres, J. Arbiol, *Opt. Mater.* 29 (2007) 999.

47. M. Yu, J. Lin, J. Fu, H. J. Zhang and Y. C. Han, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1413.
48. S.J.L. Ribeiro, C.C. Araujo, L.A. Bueno, R.R. Goncalves, Y. Messaddeq, *J. Non-Cryst. Solids* 348 (2004) 180.
49. D.W. Smith, *J. Chem. Educ.* 63 (1986) 228.
50. D. Rajesh, Y.C. Ratnakaram, M. Seshadri, A. Balakrishna, T. Satya Krishna, *J. Lumin.* 132 (2012) 841.
51. C.K. Jayasankar, V. Venkatramu, S. Surendra Babu, P. Babu, *J. Alloy. Compd.* 374 (2004) 22.
52. R.T. Karunakaran, K. Marimuthu, S. Surendra Babu, S. Arumugam, *J. Lumin.* 130 (2010) 1067.
53. I. Arul Rayappan, K. Maheshvaran, S. Surendra Babu, and K. Marimuthu, *Phys. Status Solidi A* 209 (2012) 570.
54. B.C. Jamalaiah, L. Rama Moorthy, Hyo Jin Seo, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 204.
55. C. Madhukar Reddy, G. R. Dillip, B. Deva Prasad Raju, *J. Phys. Chem. Solids* 72 (2011) 1436.
56. P. Babu, Kyoung Hyuk Jang, Eun Sik Kim, Liang Shi, R. Vijaya, V. Lavin, C.K. Jayasankar, Hyo Jin Seo, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 236.
57. J. Pisarska, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, T. Goryczka, W.A. Pisarski, *Chem. Phys. Lett.* 489 (2010) 198.
58. Xin-yuan Sun, Shi-ming Huang, Xiao-san Gong, Qing-chun Gao, Zi-piao Ye, Chun-yan Cao, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 98.
59. Zhiyong Yang, Wei Chen, Lan Luo, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 2513.
60. P. Nachimuthu, R. Jagannathan, V. Nirmal Kumar, D. Narayana Rao, *J. Non-Cryst. Solids* 217 (1997) 215.
61. J. Pisarska, *Opt. Appl.* 40 (2010) 367.
62. R. T. Karunakaran, K. Marimuthu, S. Surendra Babu, S. Arumugam, *Physica B* 404 (2009) 3995.
63. N. Maruyama, T. Honma, T. Komatsu, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 246.
64. M. Jayasimhadri, L.R. Moorthy, K. Kojima, K. Yamamoto, N. Wada, N. Wada, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 635.
65. J. Hormadely, R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids* 30 (1979) 337.
66. B.C. Jamalaiah, J. Suresh Kumar, T. Suhasini, K.W. Jang, H.S. Lee, H.J. Choi, L. Rama Moorthy, *J. Alloys Compd.* 474 (2009) 382.

67. S.A. Saleem, B.C. Jamalaiah, M. Jayasimhadri, A. Srinivasa Rao, Kiwan Jang, L. Rama Moorthy, J. Quant. Spectrosc. Ra. 112 (2011) 78.
68. Vineet Kumar Rai, S. B. Rai, D. K. Rai, Opt. Commun. 257 (2006) 112.
69. B. Klimesz, G. Dominiak-Dzik, M. Żelechower, W. Ryba-Romanowski, Opt. Mater. 30 (2008) 1587.
70. Karl A. Gschneidner, Jr. and LeRoy Eyring Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier, 1987
71. Lixin Yu, Hai Liu, Physica B 406 (2011) 3101.
72. B. Klimesz, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, J. Rare Earth. 28 (2010) 893.
73. M.A. Valente, M. Peres, C. Nico, T. Monteiro, M.P.F. Graça, A.S.B. Sombra, C.C. Silva, Opt. Mater. 33 (2011) 1964.
74. Hai Liu, Lixin Yu, Fuhai Li, J. Phys. Chem. Solids 74 (2013) 196.
75. T. Ishizaka, Y. Kurokawa, J. Lumin. 92 (2001) 57.
76. Bing Yan, Honghua Huang, Opt. Mater. 29 (2007) 1706.
77. C. Madhukar Reddy, B. Sudhakar Reddy, G.R. Dillip, K. Mallikarjuna, B. Deva Prasad Raju, J. Mol. Struct. 1019 (2012) 166.
78. U. Caldiño, A. Speghini, E. Álvarez, S. Berneschi, M. Bettinelli, M. Brenchi, G.C. Righini, Opt. Mater. 33 (2011) 1892.
79. V. Naresh, S. Buddhudu, J. Lumin. 137 (2013) 15.
80. P. Abdul Azeem, M. Kalidasan, R.R. Reddy, K. Ramagopal, Opt. Commun. 285 (2012) 3787.
81. N. Sooraj Hussain, Y. Prabhakara Reddy, S. Buddhudu, Mater. Lett. 52 (2002) 429.
82. N. Sooraj Hussain, Y. Prabhakara Reddy, S. Buddhudu Mater. Lett. 53 (2002) 25.
83. A. Thulasiramudu, S. Buddhudu, Spectrochim. Acta A 66 (2007) 323.
84. Atul D. Sontakke, Kaushik Biswas, K. Annapurna, J. Lumin. 129 (2009) 1347.
85. G. Lakshminarayana, S. Buddhudu, Mater. Chem. Phys. 102 (2007) 181.
86. Chengkui Zu, Yanhang Wang, Jiang Chen, Bin Han, Haizheng Tao, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 2435.
87. Tirtha Som, Basudeb Karmakar, Spectrochim. Acta A 79 (2011) 1766.
88. N. Sooraj Hussain, Y. Prabhakara Reddy, S. Buddhudu, Mater. Lett. 48 (2001) 303.
89. Atul D. Sontakke, K. Annapurna, Spectrochim. Acta A 94 (2012) 180.
90. B.C. Jamalaiah, J. Suresh Kumar, A. Mohan Babu, T. Sasikala, L. Rama Moorthy, Physica B 404 (2009) 2020.

91. P.A. Lane, L.C. Palilis, D.F. O'Brien, C. Giebeler, A.J. Cadby, D.G. Lidzey, A.J. Campbell, W. Blau, D.D.C. Bradley, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 235206.
92. A. J. Silversmith, D. M. Boye, K. S. Brewer, C. E. Gillespie, Y. Lu, D. L. Campbell, *J. Lumin.* 121 (2006) 14.
93. Kazuhiko Tonooka, Katsuyoshi Shimokawa, Okio Nishimura, *Solid State Ionics* 151 (2002) 105.
94. J. J. Velázquez, V. D. Rodríguez, A. C. Yanes, J. del-Castillo, J. Méndez-Ramos, *J. Appl. Phys.* 108, (2010) 113530.
95. Kazuhiko Tonooka, Okio Nishimura, *J. Lumin.* 87-89 (2000) 679.
96. A.J. Silversmith, Nguyen T.T. Nguyen, D.L. Campbell, D.M. Boye, C.P. Ortiz, K.R. Hoffman, *J. Lumin.* 129 (2009) 1501.
97. G. Pucker, S. Parolin, E. Moser, M. Montagna, M. Ferrari, L. Del Longo, *Spectrochim. Acta A* 54 (1998) 2133.
98. M. Handke, A. Kowalewska, *Spectrochim. Acta A* 79 (2011) 749.
99. E. Culea, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 50.
100. A. Kaur, A. Khanna, C. Pesquera, F. Gonzalez, V. Sathe, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 864.
101. S. Rada, E. Culea, M. Rada, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 1277.
102. S. Feller, G. Lodden, A. Riley, T. Edwards, J. Croskrey, A. Schue, D. Liss, D. Stentz, S. Blair, M. Kelley, G. Smith, S. Singleton, M. Affatigato, D. Holland, M.E. Smith, E.I. Kamitsos, C.P.E. Varsamis, E. Ioannou, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 304.
103. G. Little Flower, G. Sahaya Baskaran, M. Srinivasa Reddy, N. Veeraiah, *Physica B* 393 (2007) 61.
104. W.A. Pisarski, T. Goryczka, B. Wodecka-Duś, M. Płońska, J. Pisarska, *Mater. Sci. Eng. B* 122 (2005) 94.
105. W.A. Pisarski, J. Pisarska, G. Dominiak-Dzik, M. Mączka, W. Ryba-Romanowski, *J. Phys. Chem. Solids*, 67 (2006) 2452.
106. Z. Pan, S.H. Morgan, *J. Non-Cryst. Solids* 210 (1997) 130.
107. Yong Gyu Choi, Kyong Hon Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2762.
108. W.A. Pisarski, J. Pisarska, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, *J. Alloys Compd.* 484 (2009) 45.
109. H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, *J. Non-Cryst. Solids* 208 (1996) 205.
110. G. Vijaya Prakash, R. Jagannathan, *Spectrochim. Acta A* 55 (1999) 1799.

111. Mohan Babu, B.C. Jamalaiah, J. Suresh Kumar, T. Sasikala, L. Rama Moorthy, J. Alloys Compd. 509 (2011) 457.
112. W.A. Pisarski, J. Pisarska, G. Dominiak-Dzik, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, Chem. Phys. Letters 531 (2012) 114.
113. L. Żur, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Opt. Appl. 42 (2012) 345.
114. N. Duhamel-Henry, J.L. Adam, B. Jacquier, C. Linares, Opt. Mater. 5 (1996) 197.
115. P. Nachimuthu, R. Jagannathan, J. Non-Cryst. Solids 183 (1995) 208.
116. P. Nachimuthu, R. Jagannathan, V. Nirmal Kumar, D. Narayana Rao, J. Non-Cryst. Solids 217 (1997) 215.
117. W.A. Pisarski, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, J. Pisarska, J. Alloy. Compd. 451 (2008) 220.
118. W. A. Pisarski, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 17 (2006) 245.
119. J. Pisarska, W.A. Pisarski, W. Ryba-Romanowski, Opt. Laser Technol. 42 (2010) 805.
120. W.A. Pisarski, T. Goryczka, J. Pisarska, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 492.
121. I.R. Martin, J. Mendez-Ramos, F. Delgado, V. Lavin, U.R. Rodriguez-Mendoza, V.D. Rodriguez, A.C. Yanes, J. Alloy. Compd. 323–324 (2001) 773.
122. A. Santana-Alonso, A. C. Yanes, J. Méndez-Ramos, J. del-Castillo, V.D. Rodríguez, J. Non-Cryst. Solids 356 (2010) 933.
123. Wenqin Luo, Yuansheng Wang, Feng Bao, Lihua Zhou, Xuehu Wang, J. Non-Cryst. Solids 347 (2004) 31.
124. J. del-Castillo, A.C. Yanes, J. Méndez-Ramos, V.K. Tikhomirov, V.D. Rodríguez, Opt. Mater. 32 (2009) 104.
125. Shyam Sarkar, Chanchal Hazra, Manjunath Chatti, Vasanthakumaran Sudarsan, Venkataramanan Mahalingam, RSC Advances 2 (2012) 8269.
126. A.C. Yanes, A. Santana-Alonso, J. Méndez-Ramos, J. del-Castillo, V.D. Rodríguez, J. del-Castillo, J. Alloy. Compd. 480 (2009) 706.
127. A. C. Yanes, J. Mendez-Ramos, V. K. Tikhomirov, V. V. Moshchalkov, V. D. Rodríguez, J Sol-Gel Sci Technol 53 (2010) 509.



## **7. Załączniki**

## 7.1 Wykaz publikacji naukowych i zgłoszeń patentowych

1. W. A. Pisarski, L. Żur, and J. Pisarska, Optical transitions of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  ions in lead phosphate glasses, *Optics Letters*, 36 (2011) 990.
2. J. Pisarska, L. Żur, W. A. Pisarski, Optical spectroscopy of  $\text{Dy}^{3+}$  ions in heavy metal lead-based glasses and glass-ceramics, *Journal of Molecular Structure* 993 (2011) 160.
3. J. Pisarska, L. Żur, W. A. Pisarski, Visible luminescence of dysprosium ions in oxyhalide lead borate glasses, *Spectrochimica Acta A*, 79 (2011) 705.
4. J. Pisarska, L. Żur, W. A. Pisarski, Transparent glass-ceramics containing  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  ions for visible optoelectronics, *SPIE* 8010 (2011) 80100N1-6.
5. J. Pisarska, L. Żur, W. A. Pisarski, Rare earth doped lead phosphate glasses for visible luminescence, *SPIE* 8001 (2011) 80012K.
6. J. Pisarska, L. Żur, T. Goryczka, W. A. Pisarski, Local structure and luminescent properties of lead phosphate glasses containing rare earth ions, *Journal of Rare Earths*, 29, (2011) 1157.
7. L. Żur, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Terbium-doped heavy metal glasses for green luminescence, *Journal of Rare Earths* 29, (2011) 1198.
8. J. Pisarska, L. Żur, W. A. Pisarski, Structural and optical characterization of Dy-doped heavy-metal oxide and oxyhalide borate glasses, *Phys. Status Solidi A* 209 (2012) 1134.
9. L. Żur, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Influence of heavy metal oxide and activator concentration on spectroscopic properties of  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  ions in lead borate glasses, *Optica Applicata* 42 (2012) 345.
10. J. Pisarska, T. Goryczka, L. Żur, W. A. Pisarski, Heavy metal glasses and transparent glass-ceramics: preparation, local structure and optical properties, *Optica Applicata* 42 (2012) 381.
11. R. Czoik, L. Żur, B. Szpikowska-Sroka, J. Poedniok, A. S. Swinarew, W. A. Pisarski, Luminescence investigation of Fe (III) - Rhodamine B complexes obtained by solvent extraction, *Journal of Luminescence* 139 (2013) 35.
12. L. Żur, Structural and luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  ions in lead germanate glasses obtained by conventional high-temperature melt-quenching technique, *Journal of Molecular Structure* 1041 (2013) 50.

13. W. A. Pisarski, J. Pisarska, L. Żur, T. Goryczka, Structural and optical aspects for  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  ions in heavy metal glasses based on  $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-XO}_2$  ( $\text{X} = \text{Te, Ge, Si}$ ), *Optical Materials* 35 (2013) 1051.
14. L. Żur, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Influence of  $\text{PbF}_2$  concentration on spectroscopic properties of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  ions in lead borate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* (w druku)
15. L. Żur, J. Janek, M. Sołtys, J. Pisarska and W. A. Pisarski, Spectroscopic properties of  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  ions in lead silicate glasses obtained by conventional high-temperature melt-quenching technique, *Physica Scripta* (w druku)
16. W.A. Pisarski, B. Szpikowska-Sroka, L. Żur, R. Czoik, Sposób otrzymywania nanokryształów fluorkowych  $\text{PbF}_2$  zawierających trójwartościowe jony europu w materiałach uzyskiwanych metodą zol-żel, Nr zgłoszenia: P 397437

## **7.2 Wykaz komunikatów konferencyjnych**

1. L. Żur, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Szkła i materiały szklano-ceramiczne dla optoelektroniki, XIII Krajowa Konferencja Światłowodowy i ich zastosowanie, 26-29.01.2011, Białystok - Białowieża
2. J. Pisarska, L. Żur, W.A. Pisarski, Rare earth - doped lead phosphate glasses for visible luminescence, International Conference on applications of Optics and Photonics (AOP'2011), 3-7.05.2011, Braga, Portugal
3. L. Żur, J. Pisarska, W. Pisarski, Właściwości optyczne szkieł i układów szklano-ceramicznych domieszkowanych jonami  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Dy}^{3+}$  stosowanych jako sondy spektroskopowe, V Seminarium Naukowe "Aktualne problemy chemii analitycznej", 13.05.2011, Katowice
4. R. Czoik, J. Poedniok, L. Żur, W. Pisarski, Badania optyczne kompleksów  $\text{Fe(III)}$  z rodaminą B w roztworach, V Seminarium Naukowe "Aktualne problemy chemii analitycznej", 13.05.2011, Katowice
5. B. Szpikowska-Sroka, B. Puzio, L. Żur, W. Pisarski, Badania optyczne struktur zol-żelowych domieszkowanych jonami europu, V Seminarium Naukowe "Aktualne problemy chemii analitycznej", 13.05.2011, Katowice
6. B. Puzio, B. Szpikowska-Sroka, D. Gołek, L. Żur, W. Pisarski, Nowoczesne technologie otrzymywania szkieł metodą zol-żel, V Seminarium Naukowe "Aktualne problemy chemii analitycznej", 13.05.2011, Katowice

7. J. Pisarska, L. Żur, W.A. Pisarski, Local structure and optical properties of lead phosphate glasses containing rare earth ions, The Second International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT), 13-15.06.2011, Wrocław
8. L. Żur, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Trivalent europium and dysprosium ions used as a spectroscopic probe in heavy metal glasses and glass-ceramics, The Second International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT), 13-15.06.2011, Wrocław
9. L. Żur, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Terbium-doped heavy metal glasses for green luminescence, The Second International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT), 13-15.06.2011, Wrocław
10. L. Żur, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Influence of PbO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios and activator concentration on spectroscopic properties of lanthanide ions in lead borate glasses, The Second International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT), 13-15.06.2011, Wrocław
11. L. Żur, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Optical spectroscopy of Tb<sup>3+</sup> ions in heavy metal glasses, The THIRD International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, 17-22.07.2011, Gdańsk
12. L. Żur, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Excitation and luminescence of Tb<sup>3+</sup> ions in heavy metal glasses, 10<sup>th</sup> Seminar "Porous Glasses-Special Glasses" PGL'2011, 30.08-3.09.2011, Wrocław
13. J. Pisarska, T. Goryczka, L. Żur, W. A. Pisarski, Heavy metal glasses and transparent glass-ceramics: preparation, local structure and optical properties, 10<sup>th</sup> Seminar "Porous Glasses-Special Glasses" PGL'2011, 30.08-3.09.2011, Wrocław
14. L. Żur, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Influence of heavy metal oxide and activator concentration on spectroscopic properties of Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions in lead borate glasses, 10<sup>th</sup> Seminar "Porous Glasses-Special Glasses" PGL'2011, 30.08-3.09.2011, Wrocław
15. J. Pisarska, L. Żur, W. A. Pisarski, Structural and optical aspects for Eu<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup> ions in heavy metal glasses based on PbO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-XO<sub>2</sub> (X = Te, Ge, Si), XI<sup>th</sup> International Conference on Molecular Spectroscopy, 17-21.09.2011, Wrocław - Kudowa Zdrój
16. L. Żur, M. Sołtys, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Spektroskopia optyczna jonów Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> w wybranych szklach nieorganicznych, VI Seminarium Naukowe "Aktualne problemy chemii analitycznej", 18.05.2012, Katowice
17. L. Żur, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Influence of PbF<sub>2</sub> concentration on spectroscopic properties of Eu<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup> ions in lead borate glasses, International

Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses (ISNOG 2012), 1-5.07.2012, Saint Malo, Francja

18. W. A. Pisarski, J. Pisarska, L. Żur, Structure and spectroscopy of rare earth - doped lead phosphate glasses, 8<sup>th</sup> International Conference On F-elements, 26-31.08.2012, Udine, Włochy

19. L. Żur, J. Janek, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Spectroscopic properties of  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  ions in lead silicate glasses obtained by conventional high-temperature melt-quenching technique, The 3<sup>rd</sup> International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, 3-6.09.2012, Belgrad, Serbia

20. L. Żur, M. Sołtys, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Rare earth doped lead phosphate glasses for optical applications, Advanced School on Materials for Photonic Applications - Glasses, Optical Fibers and Sol-Gel Materials (SAMPA), 6-14.10.2012, Araraquara-SP, Brazylia

21. L. Żur, M. Sołtys, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Trójwartościowe lantanowce jako sondy spektroskopowe stosowane w nieorganicznych szklach i materiałach szklano-ceramicznych, I OFCN, 4-6.12.2012, Kraków

